



#3

ATTORNEY DOCKET NO.: Q66003
PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of

Tadahiro SORORI, et al.

Appln. No.: 09/940,526

Group Art Unit: 1752

Confirmation No.: 4709

Examiner: Not Yet Assigned

Filed: August 28, 2001

For: LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE PRECURSOR

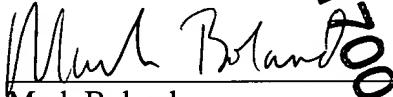
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith is a certified copy of the priority document on which a claim to priority was made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority document.

Respectfully submitted,


Mark Boland

Registration No. 32,197

SUGHRUE MION, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

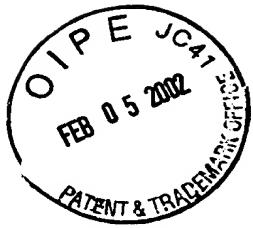
Enclosures: Japanese Patent Application No. 2000-259525

Date: February 5, 2002

RECEIVED
FEB 7 2002
TC 1700

BEST AVAILABLE COPY

INVENTOR: Tadahiro SORORI, et al.
SERIAL NO.: 09/940,526
CONFIRMATION NO.: 4709
TITLE: LITHOGRAPHIC PRINTING PLATE PRECURSOR
FILED: August 28, 2001
OUR REF.:Q66003
TELEPHONE: (202) 293-7060
SHEET 1 OF 1



日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed
with this Office

出願年月日
Date of Application:

2000年 8月29日

出願番号
Application Number:

特願2000-259525

出願人
Applicant(s):

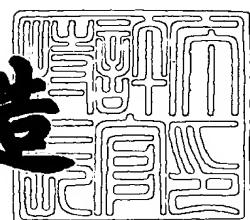
富士写真フィルム株式会社

RECEIVED
FEB 1 2002
TC 1700

2001年10月19日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3091186

【書類名】 特許願
 【整理番号】 P-35672
 【提出日】 平成12年 8月29日
 【あて先】 特許庁長官 殿
 【国際特許分類】 B41C 1/055
 【発明者】
 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内
 【氏名】 曾呂利 忠弘
 【発明者】
 【住所又は居所】 静岡県榛原郡吉田町川尻4000番地 富士写真フィルム株式会社内
 【氏名】 丹 史郎
 【特許出願人】
 【識別番号】 000005201
 【氏名又は名称】 富士写真フィルム株式会社
 【代理人】
 【識別番号】 100105647
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小栗 昌平
 【電話番号】 03-5561-3990
 【選任した代理人】
 【識別番号】 100105474
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 本多 弘徳
 【電話番号】 03-5561-3990
 【選任した代理人】
 【識別番号】 100108589
 【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0003489

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 平版印刷版原版

【特許請求の範囲】

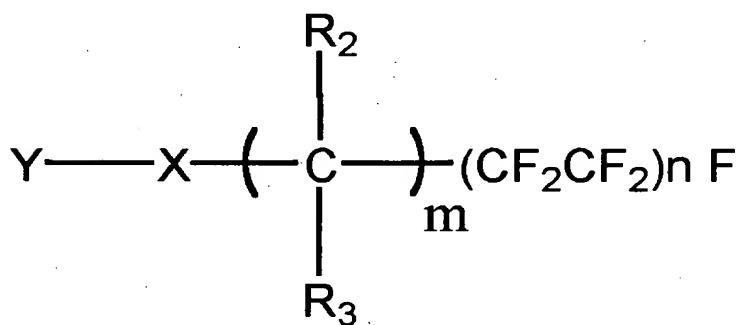
【請求項1】 画像形成層中に、フルオロ脂肪族基を側鎖に有する高分子化合物を少なくとも1種含有する平版印刷版原版において、該フルオロ脂肪族基が、テロメリゼーション法もしくはオリゴメリゼーション法により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたものであることを特徴とする平版印刷版原版。

【請求項2】 画像形成層中に、フルオロ脂肪族基を側鎖に有する高分子化合物を少なくとも1種含有する平版印刷版原版において、該フルオロ脂肪族基が下記一般式(1)で表される基で、かつ、前記高分子化合物中に一般式(1)におけるnが3, 4, 5及び6である基が混在し、この際、

n=4である基を有する成分がn=3, 4, 5及び6の成分の総和に対して40モル%以上97モル%以下であるか、もしくは、

n=3である基を有する成分がn=3, 4, 5及び6の成分の総和に対して40モル%以上97モル%以下であることを特徴とする平版印刷版原版。

【化1】



(一般式(1)においてR₂及びR₃は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個のアルキル基を表し、Xは単結合もしくは2価の連結基を表し、Yは高分子主鎖を表し、mは0以上の整数、nは1以上の整数を表す。)

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は画像形成組成物中にフルオロ脂肪族基を有する高分子化合物（以下、

フッ素系ポリマーとも称する)を含有する新規な平版印刷版原版に関し、画像の均一性、硬調性、解像度、着肉性に優れた平版印刷版を提供しうる平版印刷版原版に関する。

【0002】

【従来の技術】

平版印刷版原版は、基板上に画像形成組成物を設けた構成を有する。典型的な製造プロセスは適切な表面処理や下塗り、バックコート等を施した支持体の表面上に、有機溶剤中に分散または溶解させた画像形成組成物および必要に応じ保護層等の上層を塗布・乾燥するものである。また、典型的な製版工程は、画像マスクを介した密着もしくは投影方式の面露光や、コンピュータからの画像情報に基づいた電磁波の走査、変調による直接的な露光で、支持体上の画像形成組成物に画像様に物性変化を引き起こした後、非画線部の画像形成組成物の除去(現像)や必要に応じ親水化、感脂化、保護膜形成等の処理を行うことで、親水性支持体表面層からなる非画線部と疎水性組成物表面層からなる画線部を有する平版印刷版を形成するものである。かくして得られた平版印刷版は、典型的印刷工程において、親水性の非画像部が湿し水を、親油性の画線部がインクを受容し、表面上にインク画像を形成する。得られたインク画像を、所望の印刷媒体に直接もしくは間接的に転写する事で印刷物が得られる。

【0003】

ここに用いられる画像形成層としては、露光に於ける物性変化として、可溶性から不溶性に変化するネガ型や不溶性から可溶性に変化するポジ型のもの、また、物性変化の原理として光反応を使用するものやヒートモードプロセスを使用するものや感熱記録方式のもの等、多様な技術が既に公知である。何れの画像形成層をもちいるにせよ、有用性の高い平版印刷版原版を実現するために、共通の技術課題がある。即ち 1) 画像形成層の均一性が高い事、2) 画線部の疎水性が高く、且つ非画線部の現像除去性が高い事である。画線部の均一性は、技術的には主に上記製造工程に関わるものであるが、均一性が不十分な原版は、高画質で均質な印刷物を安定的に多数枚提供するという印刷版への基本要求性能を著しく低下させるため好ましくない。また、画線部が高い疎水性を有する事は、製版工

程における、現像液に対する耐久性を高めることにより、優れた解像力を得る事、印刷工程における十分な耐刷性やインク着肉性を得る事と言った観点で重要である。但し、画像部の高度な疎水性は、通常使用される現像液であるアルカリ水溶液に対する溶解性の低下を引き起こす可能性があり、非画線部の現像不良や、現像液中でのヘドロ成分発生等の好ましくない結果をもたらし得る。即ち、画像部の疎水性と非画線部の除去性は単純には相反する特性を画像形成層に要求するものであり、これらを両立化しうる技術の開発は困難かつ重要な課題となっている。

【0004】

この様な技術課題に対し、画像形成組成物としてフルオロ脂肪族基を有する高分子化合物を含有した組成物の使用が有用であることが知られている。例えば、特開昭54-135004号においては、画像形成層の均一性の改良技術としての有効性が開示されている。また、特開昭62-170950、特開平8-15858号、特開2000-19724号等には、フルオロ脂肪族基を有するモノマー単位と、特定の官能基を有するモノマー単位を含む共重合体の有用性が開示されている。これらの技術は単にフルオロ脂肪族基を有する高分子化合物を使用する事を開示した先行技術に於ける不足点を追加的置換基の選択によって改良するものであり、フルオロ脂肪族基を有するポリマーが製版・印刷工程に及ぼす悪影響を軽減するか、もしくは、逆に有効活用する技術である。具体的には、特開昭62-170950では界面活性能の向上に起因する膜の均一性発現機能の一層の向上、特開平8-15858号には疎水性に起因する現像性の遅れの解消、特開2000-19724号には疎水性・配向力の活用による画線部の疎水性と非画線部の除去性の両立化による硬調画像形成の効果が開示されている。フルオロ脂肪族基を有する高分子化合物によるかかる効果の内、膜の均一性発現に関しては、フルオロ脂肪族基含有高分子化合物の界面活性能、即ち、製造工程に於ける画像形成組成物の有機溶剤分散溶液の表面張力を下げる能力に起因すると考えられる。また、フルオロ脂肪族基を有する高分子化合物による他の効果は、平版印刷版原版の画像形成層中に含まれる、フルオロ脂肪族基含有高分子化合物の高い疎水性と、画像形成層の表面への配向、偏在、局在化能に起因するものと考え

られる。即ち、フルオロ脂肪族基含有高分子化合物は、画像形成組成物中の分布を表面付近で相対的に高くできるため、感光層全体としての現像除去性は維持しつつ、表面に対し、特に高い疎水性を付与することができるものと考えられる。さらに、フルオロ脂肪族基を有する高分子化合物の改良施策としては、共重合成分の選択以外の方法も考え得る。例えば、特開2000-187318号にはフルオロ脂肪族基を2個以上有するモノマー単位を使用した高分子化合物により、画線部と非画線部の溶解性のディスクリミネーションに優れた画像形成材料が得られることが開示されている。

【0005】

以上の様に、フルオロ脂肪族化合物を含有する画像形成層は平版印刷版原版用の画像形成層として共通の前記技術課題1)、2)を達成する方法として有効である。しかしながら、一方で、その効果は尚十分では無く、更に改良が望まれているのが実状である。

例えばポジ型の画像形成層を用いる場合、良好な印刷物を得るために露光現像後得られる画像ができるだけ画像部と非画像部のディスクリミネーションが高い、すなわち階調が高い（硬調）ものが画像再現性、および耐傷性の点で好ましく、かつ感度の高く、焼きぼけ、白灯安全性および現像許容性を満足するべき物が必要とされるが、十分に満足できる技術は未だ開発されていない。

【0006】

ここで、画像が軟調であるとはステップウエッジを通して露光し現像したときに画像が残存し始める段数と完全に膜が残存している段数との差が大きいことを意味する。また逆に画像が硬調であるとは画像が残存し始める段数と完全に膜が残存している段数との差が小さいことを意味する。

【0007】

また焼きぼけとは、感光物の分解により生じたガスによりリスフィルムが浮き上がり完全な密着露光ができなくなるために生じるものであり、一般的にクリアー感度を同一にしたとき、画像が硬調であるほど焼きぼけを解消しやすい。また、白灯安全性とは、印刷版を蛍光灯などの白灯下に曝したときに画像の感度の安定性を示すものであり、画像が硬調なものほど白灯安全性が良い。なおステップ

ウェッジとは一段ごとに濃度が0.15ずつ変化する短冊形のフィルムであり、露光量と露光後現像した後の感光層残膜量との関係を得る際に用いられる。またクリアーセンサとは露光現像後画像ができる始めるときの感度を意味する。また現像許容性とは、現像液の濃度が変化したときに、露光し現像したあとの画像感度がどれだけ変動するかを観るものであり、感度の変動が小さいものほど現像許容性がよいという。

【0008】

またネガ型平版印刷版として代表される光重合開始剤と重合可能な2重結合を有するモノマーを含有する光重合系印刷版、とくに可視光領域のレーザー光線に対して感度の高いレーザー直接露光型印刷版においては、従来階調が軟調であるため印刷版を固定しミラーを高速で回転し露光するインナードラム型のレーザープレートセッターで画像露光すると、散乱光や反射光によるカブリが発生しやすかった。印刷版の耐刷力を上げるために、高いエネルギーで露光したいが、散乱光や反射光によるカブリがますます悪くなるため、露光量を上げ耐刷力を上げることができなかった。耐刷力を上げるために、高露光量でも散乱光や反射光によるカブリが発生しないようにする事が必要である。そのためには、階調を硬調にする事で解決することができる。なぜなら、レーザーによる画像露光は、1ドット当たり約 1μ 秒オーダーの時間露光されるが、散乱光や反射光によるカブリは数分のオーダーで極めて弱い光が長時間感光材料にさらされ、感光層が光硬化するものである。よって、感光材料の階調が硬調になると弱い光では感光材料が光硬化し難く、現像により除去されカブリにならないのである。また赤外線レーザーなどを用いて描画する感熱型平版印刷版においては画像部と非画像部のディスクリミネーションが低い、すなわち階調が低い（軟調）ために素手で触れた部分の画像抜けを生じたり、また外傷に対する安定性が悪いという問題点があった。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、前記技術課題（1）、（2）を従来の技術を上回るレベルで達成しうる技術を構築しようとするものであり、より具体的な例としては感光層の均一性に優れ、感度を低下させることなく、硬調な画像形成性を示す平版印刷版原版

を提供しようとするものであり、特に、硬調で、かつ、焼きぼけ、白灯安全性、および現像許容性の広い、満足するべき平版印刷版原版を提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、銳意研究を進めた結果、画像形成層に特定のフッ素系ポリマーを添加することにより、上記目的が達成されることを見いだした。本発明は、フルオロ脂肪族基そのものの製造プロセスや構造・組成分布を詳細に検討する事でなしえた発見に基づく発明であり、共重合成分や、フルオロ脂肪族基の置換数に着眼して開発されてきた、従来のフッ素系ポリマー含有感光層技術とは異なる新しい技術思想に基づくものである。即ち、本発明は後述の（A）または（B）の様な構成を有する平版印刷版原版が、前記技術課題（1）（2）に対し優れた効果を発揮し、例えば、感度を低下させることなく、硬調な画像形成性を示し、かつ、焼きぼけ、白灯安全性、および現像許容性を広くしたポジ型感光性樹脂組成物が得られることを見いだした。またこの方法は、従来公知の方法で高感度化したポジ型感光性樹脂組成物の硬調化に特に有効であり、本発明によるフッ素系ポリマーを添加することで、軟調であった画像が硬調化し、焼きぼけ、白灯安全性、および現像許容性が改善されることを見いだした。

【0011】

また本発明係るフッ素系ポリマーを添加することによりネガ型平版印刷版原版では階調が高くなり、とくにレーザー感光性光重合系印刷版においてはレーザー光に対して高感度でかつ散乱光や反射光によるかぶり性が良好で高耐刷力を有する印刷版が得られることが判明した。

また感熱型平版印刷版原版においてはディスクリミネーションが大きく画像強度が強く、従って素手で触れた部分の画像抜けを起こさず、また外傷に対する安定性が向上した印刷版が得られることが判明した。

【0012】

本発明による平版印刷版原版は、つぎの（A）または（B）の構成からなる。

（A）画像形成層中に、フルオロ脂肪族基を側鎖に有する高分子化合物を少なく

とも1種含有する平版印刷版原版において、該フルオロ脂肪族基が、テロメリゼーション法もしくはオリゴメリゼーション法により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたものであることを特徴とする平版印刷版原版。

【0013】

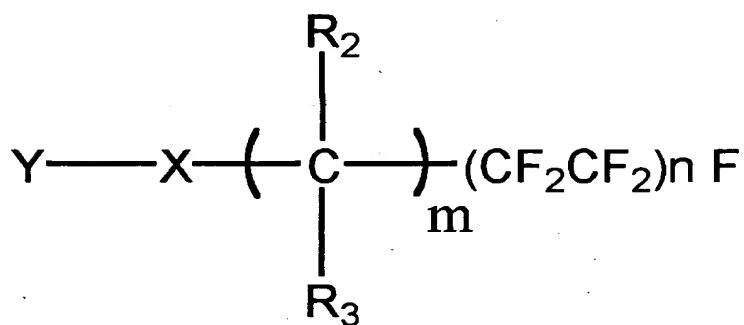
(B) 画像形成層中に、フルオロ脂肪族基を側鎖に有する高分子化合物を少なくとも1種含有する平版印刷版原版において、該フルオロ脂肪族基が下記一般式(1)で表される基で、かつ、前記高分子化合物中に一般式(1)におけるnが3, 4, 5及び6である基が混在し、この際、

$n = 4$ である基を有する成分が $n = 3, 4, 5$ 及び6の成分の総和に対して40モル%以上97モル%以下であるか、もしくは、

$n = 3$ である基を有する成分が $n = 3, 4, 5$ 及び6の成分の総和に対して40モル%以上97モル%以下であることを特徴とする平版印刷版原版。

【0014】

【化2】



【0015】

(一般式(1)において R_2 及び R_3 は、各々独立に、水素原子、炭素数1~4個のアルキル基を表し、Xは単結合もしくは2価の連結基を表し、Yは高分子主鎖を表し、mは0以上の整数、nは1以上の整数を表す。)

【0016】

(A) または(B)の構成成分としてのフルオロ脂肪族基を側鎖に有するポリマーが従来公知のものに比較して特に優れる原理は、現時点では十分に明らかではないが次の様な可能性が考えられる。(A)のテロメリゼーション法もしくはオリゴメリゼーション法により製造されたフルオロアルキル基の使用の効果は、

他の典型的製造法である、電解フッ素化法と構造的に異なる脂肪族アルキル基を与えることや、組成の分布がより広くなる事が有利に作用している可能性がある。例えば、炭素数の異なるフッ素化アルキル基が混合することや、一部分岐アルキル構造を有する脂肪族フルオロアルキル基が混入してくることが有利に作用している可能性がある。(B) の構成要件が優れるという本発明者らの知見はこの推定を支持するものであり、一般式(1)の典型的フルオロ脂肪族基の内、特定の炭素数を中心値としながら、かつ組成に分布のあるものを使用することで、優れた効果が得られる事を見出した。

【0017】

【発明の実施の形態】

以下、本発明に係るフルオロ脂肪族基を側鎖に有する高分子化合物（「フッ素系ポリマー」と略記することもある）について詳細に説明する。

本発明で用いるフッ素系ポリマーは上記(A)、(B)に記載の要件を満たすものならばどんなポリマーの形態でもよい。具体的な形態としてはアクリル樹脂、メタアクリル樹脂、スチリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、フェノール／ホルムアルデヒド縮合樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、無水マレイン酸／ α -オレフィン樹脂、 α -ヘテロ置換メタクリル樹脂などを用いることができる。そのうち、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、スチリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂が有用であり、特にアクリル樹脂、メタアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂が有用である。

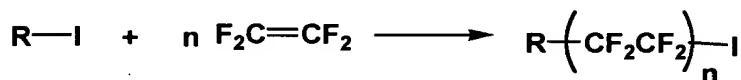
【0018】

本発明の側鎖に用いるフルオロ脂肪族基の一つは、テロメリゼーション法（テロマー法ともいわれる）もしくはオリゴメリゼーション法（オリゴマー法ともいわれる）により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれるものである。これらのフルオロ脂肪族化合物の製造法に関しては、例えば、「フッ素化合物の合成と機能」（監修：石川延男、発行：株式会社シーエムシー、1987）の117～118ページや、「Chemistry of Organic Fluorine Compounds II」（Monograph 187, Ed by Milos Hudlicky and Attila E. Pavlath, American Chemical Soci

ety 1995) の 747-752 ページに記載されている。テロメリゼーション法とは、ヨー化物等の連鎖移動常数の大きいアルキルハライドをテローゲンとして、テトラフルオロエチレン等のフッ素含有ビニル化合物のラジカル重合を行い、テロマーを合成する方法である (Scheme-1 に例を示した)。

【0019】

【化3】

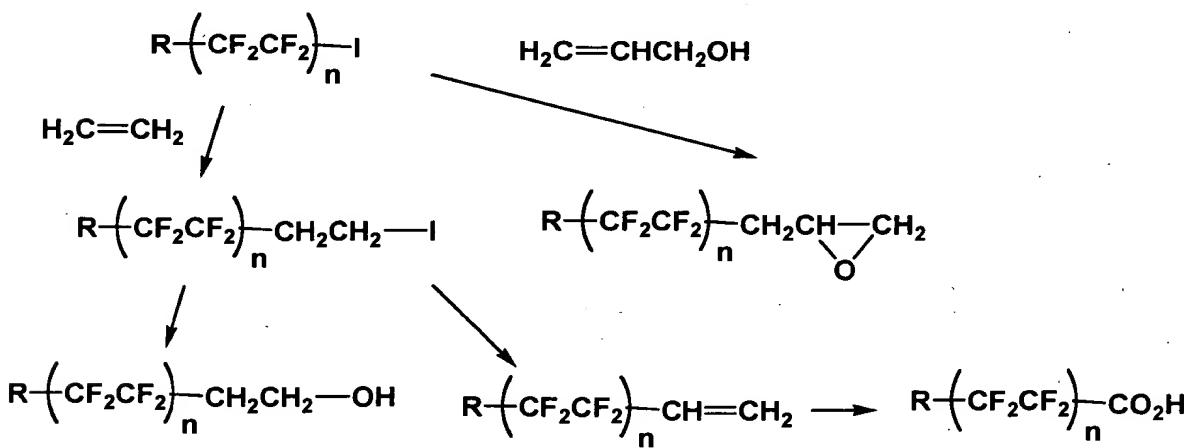
Scheme1

【0020】

得られた、末端ヨウ素化テロマーは通常、例えば [Scheme2] のごとき適切な末端化学修飾を施され、フルオロ脂肪族化合物へと導かれる。これらの化合物は必要に応じ、さらに所望のモノマー構造へと変換されフルオロ脂肪族基含有ポリマーの製造に使用される。

【0021】

【化4】

Scheme2

【0022】

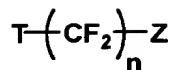
本発明のフルオロ脂肪族基を側鎖に有する高分子化合物中の側鎖に導かれる化合物として好適な、上記テロマー法により製造された化合物の具体例としては、例えば、ダイキン化成品販売株式会社で販売されている、フッ素系化学製品 A-1

110, A-1210, A-1310, A-1420, A-1620, A-18
20, A-2020, A-1260, A-1460, A-1660, A-186
0, A-1435, A-1635, A-1835, A-1473, A-1637
, A-1837, A-1514, A-3420, A-3620, A-3820,
A-4020, A-3260, A-3460, A-3660, A-3860, A
-3637, A-3837, A-5210, A-5410, A-5610, A-
5810, A-7110, A-7210, A-7310, A-9211, C-1
100, C-1200, C-1300, C-1400, C-1500, C-16
00, C-1700, C-1800, C-1900, C-2000, C-520
0, C-5400, C-5600, C-5800, C-5208, C-5408
, C-5608, C-6008, C-8200, C-8300, C-8500,
C-9211, C-8208, C-8308, C-8508, C-9216, E
-1430, E-1630, E-1830, E-2030, E-3430, E-
3630, E-3830, E-4030, E-5244, E-5444, E-5
644, E-5844, F-1420, F-1620, F-1820, F-20
20, I-1200, I-1300, I-1400, I-1600, I-170
0, I-1800, I-2000, I-1420, I-1620, I-1820
, I-2020, I-3200, I-3400, I-3600, I-3800,
I-4000, I-3620, I-3820, I-4020, I-5200, I
-5400, I-5600, I-8208, I-8207, I-8407, I-
8607, M-1110, M-1210, M-1420, M-1620, M-1
820, M-2020, M-3420, M-3620, M-3820, M-40
20, M-3433, M-3633, M-3833, M-4033, M-521
0, M-5410, M-5610, M-5810, M-6010, M-7210
, M-7310, R-1110, R-1210, R-1420, R-1620,
R-1820, R-2020, R-1433, R-1633, R-1833, R
-3420, R-3620, R-3820, R-4020, R-3433, R-
5210, R-5410, R-5610, R-5810, 6010, R-721
0, R-7310, U-1310, U-1710や、また、日本メクトロン株式

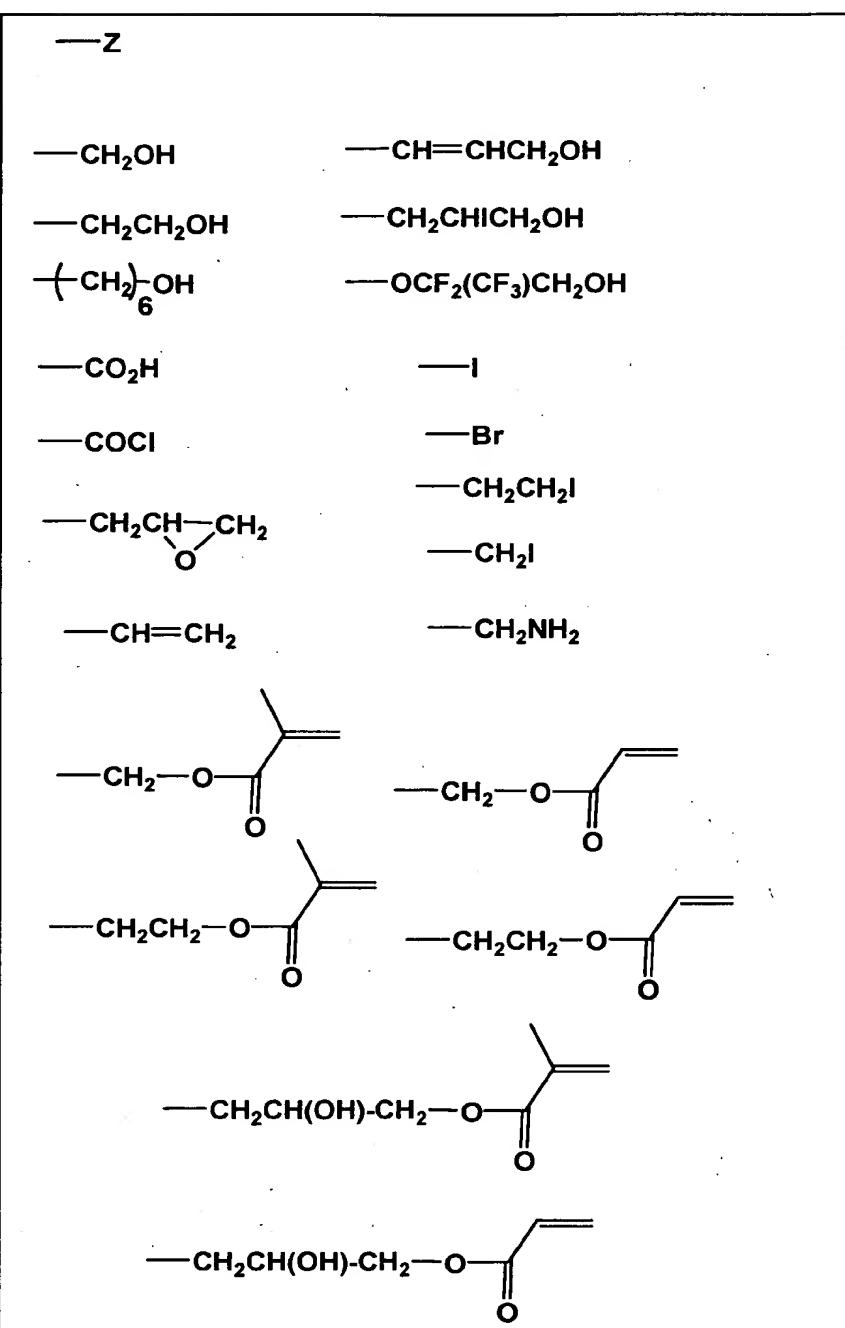
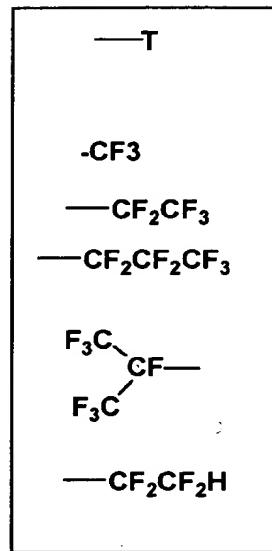
会社にて製造される、CHEMINOX FA、FA-M, FAAC、FAAC-M, FAMAC、FAMAC-M等があげられ、これらのフッ素系化学製品の主成分の構造は下記一般式TM-1で表されるものである（式中nは0から20の整数である）。

【0023】

【化5】



[TM-1]



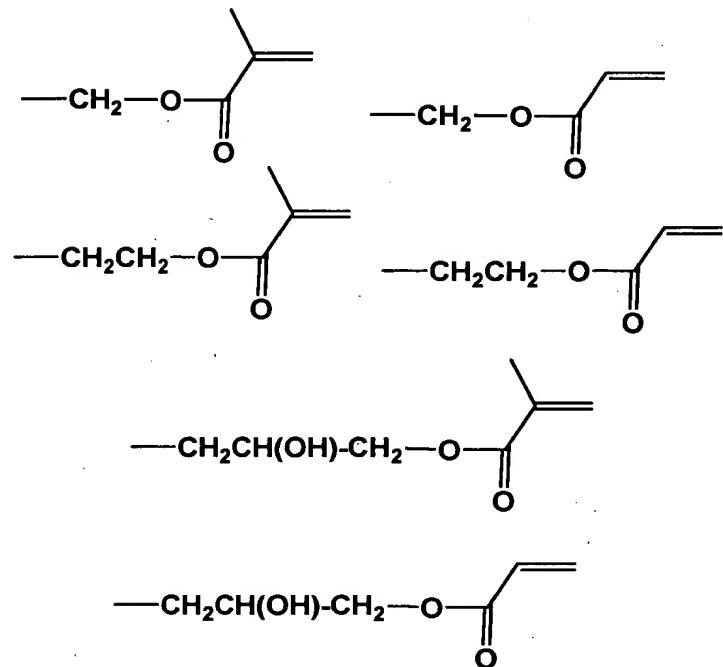
【0024】

これらのフッ素系化学製品は、当業者間で公知の方法により、側鎖にフルオロ脂肪族基を有する高分子化合物へと容易に導く事ができる。上記一般式 TM-1 中、—Z が下記で表される化合物は、分子末端のアクリロイル基またはメタクリ

ロイル基を有する為、ビニル重合により特に簡便に本発明のフルオロ脂肪族基を有する高分子化合物を得ることができる為、特に好ましい。

【0025】

【化6】



【0026】

また、本発明に好ましく用いられるテロメリゼーション法により得られるフッ素系化学製品を利用した側鎖にフルオロ脂肪族基を有する高分子化合物それ自体も「パーフルオロアルキル含有オリゴマー」という一般名称で、既に商業的に入手可能であり、好ましく用いることができる。そのような化学製品の例としては、大日本インキ化学工業株式会社により製造・販売される、MEGAFAC F-178K、MEGAFAC F-470、MEGAFAC F-473、MEGAFAC F-475、MEGAFAC F-476、MEGAFAC F-472、MEGAFAC R-08や、旭硝子株式会社によって製造される、SURFLON S-381、S-383、S-393、S-101、S-105. 等があげられる。これらの内、MEGAFAC F-178K（以下P-1と称す）、MEGAFAC F-470（以下P-2と称す）、MEGAFAC F-473（以下P-3と称す）、MEGAFAC F-475（以下P-4と

称す)、MEGAFAC F-476(以下P-5と称す)、MEGAFAC F-472(以下P-6と称す)は特に、画像部表面の疎水性と非画像部の現像除去性、現像剤の生成しにくさの性能バランスに優れるため特に好ましい。

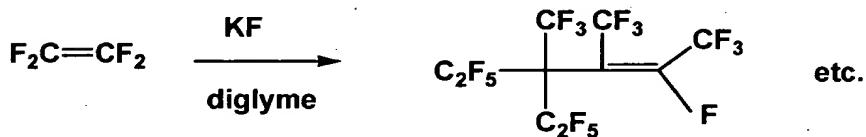
【0027】

本発明においては、オリゴメリゼーション法により製造されたフルオロ脂肪族化合物も好ましい。オリゴメリゼーション法とはテトラフルオロエチレンをフッ化カリウムやフッ化セシウムなどを触媒として、ジグライム等の極性溶媒中でカチオン重合してオリゴマーを製造するものであり(Scheme3)、先述のテロマー法と同様、重合により得られるオリゴマー中の反応性基(不飽和結合)等を利用して、適切な化学修飾を経て、側鎖にフルオロ脂肪族基を有する高分子化合物に導くことができる。

【0028】

【化7】

Scheme3



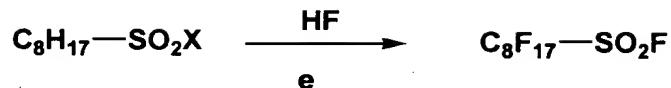
【0029】

テロメリゼーション法、オリゴメリゼーション法以外の代表的なフルオロ脂肪族化合物の製造法は、電解フッ素化法及び、間接フッ素化法である。とりわけ、電解フッ素化法による、パーフルオロオクチルスルホン酸フッ化物(Scheme4)並びにこれから導かれるフッ素系化学製品は商業的に非常に大きな成功をおさめており、従来から好んで使用されてきた物である。本発明者らは、これに変えて、テロメリゼーション法、オリゴメリゼーション法により製造されたフッ素系化学製品を用いた場合に好ましい結果が得られるという事をみいだしたものである。

【0030】

【化8】

Scheme4



【003-1】

本発明のかかる効果の作用原理は明らかではない。電解フッ素化や、間接フッ素化法が対応する脂肪族化合物を製造原料とし、そのC-H結合をフッ素化するのとは対照的に、本発明のテロメリゼーション法やオリゴメリゼーション法はフッ化オレフィンを重合することにより、フルオロ脂肪族化合物を得るものであり、このことが何らかの理由で好ましい結果を誘起するのかもしれない。例えば、テロメリゼーション法やオリゴメリゼーション法で得られるフルオロ脂肪族化合物は、通常重合反応過程の連鎖長に分布を生じるため、アルキル鎖長の異なる化合物の混合物となり、また、場合によっては、分岐アルキル構造を有する事になる。このことが本発明の作用原理に関係している可能性がある。

尚、従来、好んで用いられてきた電解フッ素化法により製造されるフッ素系化学製品の一部は、生分解性が低く、生体蓄積性の高い物質であり、程度は軽微ではあるが、生殖毒性、発育毒性を有する事が懸念されている。本発明のテロメリゼーション法によるフッ素系化学製品はより環境安全性の高い物質であるということも産業上有利な点であるといえる。

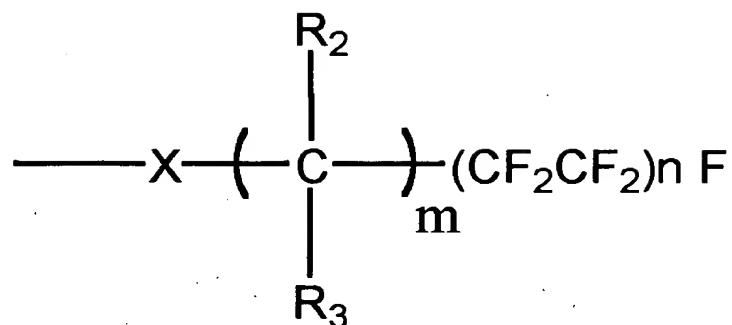
【003-2】

本発明者等は、この様な作業仮説に基づき、更に詳細な検討をすすめ、好ましい画像形成層（例えば、感光層）を達成するための別の方法として、先記（B）の構成が好ましいことをみいだした。即ち、本発明の側鎖に用いるフルオロ脂肪族基の別の要件として、フッ素系ポリマーが一般式（1）であらわされる基であり、その側鎖部分構造は一般式（1B）で表され、特に、 $n = 4$ で示される成分が $n = 3$ から $n = 6$ までの成分の総和に対して40モル%以上97モル%以下であるか、もしくは、 $n = 3$ で示される成分が40モル%以上97モル%以下の混合物であることが極めて良好な性能を発現する事をみいだした。

【003-3】

一般式 (1B)

【化9】



【0034】

一般式 (1B) 中、 R_2 及び R_3 はそれぞれ水素原子、炭素数 1 ~ 4 個 ($C_1 \sim C_4$) のアルキル基を表す。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等があげられるが、好ましくは水素原子、メチル基であり、より好ましくは水素原子である。 X は共有結合もしくは、置換基 (1B) を高分子側鎖と結合するための 2 値の連結基 (有機基) を表す。好ましい X は、 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-N(R_4)-$ 、 $-CO-$ を表し、高分子主鎖と直接もしくは 2 値の連結基を介して結合する。ここで、 R_4 は水素原子、 $C_1 \sim C_4$ のアルキル基を表す。アルキル基の具体例としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、 n -ブチル基、イソブチル基、*tert*-ブチル基等があげられるが、好ましくは水素原子、メチル基である。 X としては上記のうちいずれでも良いが、 $-O-$ がより好ましい。 m は 0 以上の整数であり、2 から 8 の整数が好ましく、 $m = 2$ が特に好ましい。また、 m が 2 以上の場合、互いに隣接する炭素上の官能基は結合して、脂肪族環を形成しても良い。

n は 1 以上の整数を表し、1 から 10 の整数が好ましい。ここで n は、特に 3 ~ 6 が好ましく、さらに高分子化合物中、 n が 3, 4, 5, 6 である基が少なくとも混在することが好ましい。特に $n = 4$ で示される成分 (重合体成分) が $n = 3$ から $n = 6$ までの成分 (n が 3, 4, 5, 6 である各成分) の総和に対して 40 モル% 以上 97 モル% 以下であるか、または、 $n = 3$ で示される成分が $n = 3$ から $n = 6$ までの成分 (n が 3, 4, 5, 6 である各成分) の総和に対して 40

モル%以上97モル%以下であることが好ましい。より好ましくはn=4で示される成分が上記n=3からn=6までの成分の総和に対して60モル%以上95モル%以下であり特に好ましくは70モル%以上90モル%以下である。40モル%未満であると軟調化傾向となり、また97モル%を超えると現像液中でのヘドロ発生が著しくなり好ましくない。

Yの高分子鎖としては、以下のような例示化合物が挙げられる。

【0035】

次に本発明のフルオロ脂肪族基を有する高分子化合物のより具体的な製造法について述べる。

本発明で用いるフッ素系ポリマーは上記(A)、(B)に記載の要件を満たすものならばどんなポリマーの形態でもよい。具体的な形態としてはアクリル樹脂、メタアクリル樹脂、スチリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、ポリカーボネット樹脂、ポリアミド樹脂、ポリアセタール樹脂、フェノール／ホルムアルデヒド縮合樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、ポリビニルフェノール樹脂、無水マレイン酸／ α -オレフィン樹脂、 α -ヘテロ置換メタクリル樹脂などを用いることができる。そのうち、アクリル樹脂、メタアクリル樹脂、スチリル樹脂、ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂が有用であり、特にアクリル樹脂、メタアクリル樹脂、ポリウレタン樹脂が有用である。これらの樹脂は、適切な重合性モノマーを使用し、縮重合もしくは付加重合、開環重合等の当業者にとって公知の方法で容易に得ることができる。要件(A)を満たすためには、その際のフッ素含有モノマーの原料を選択すればよく、要件(B)を満たすためには、モノマー製造、重合時に原材料を選択もしくは必要に応じ、混合するか、重合後のポリマーを混合すればよい。以下には、最も有用であり、ポリマーの製造適性にも優れたアクリル樹脂、メタクリル樹脂を例にあげ、特に構成(B)に関し、より詳細に説明する。

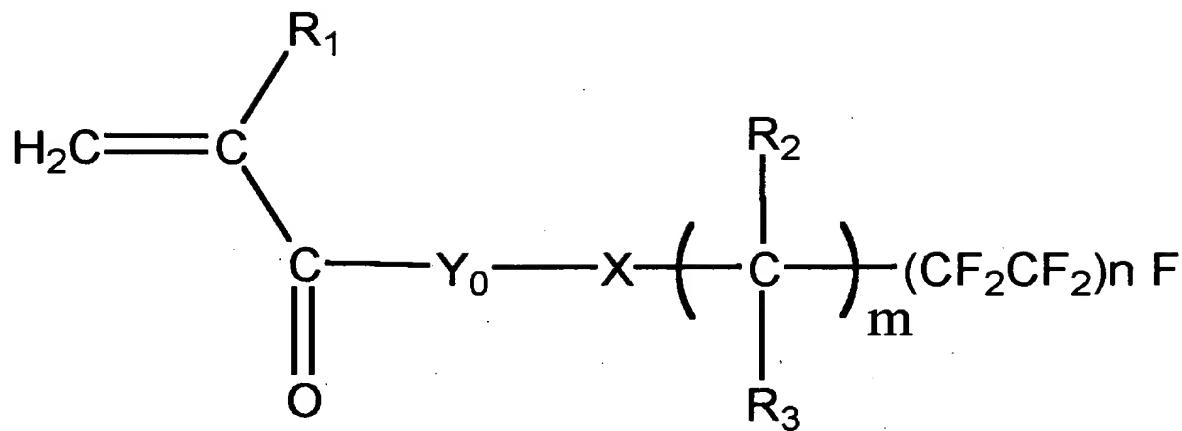
【0036】

本発明で、用いられるアクリル樹脂の好ましい実施態様として、下記一般式(2)で表される構成単位を共重合単位として有するするものをあげることができる。

[0037]

一般式(2)

【化 10】



[0038]

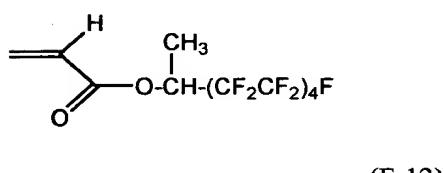
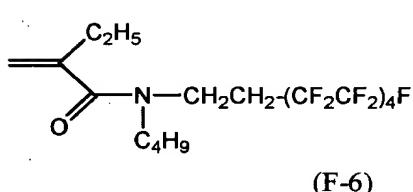
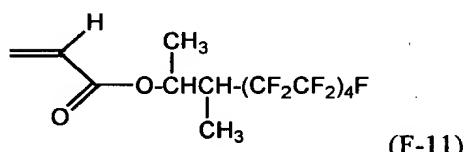
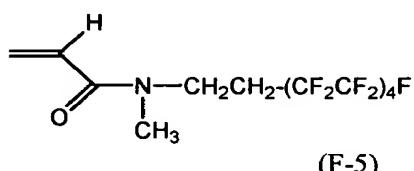
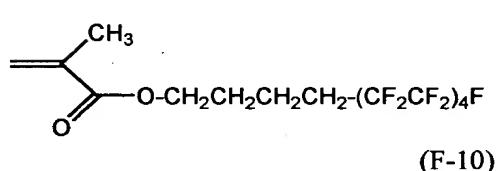
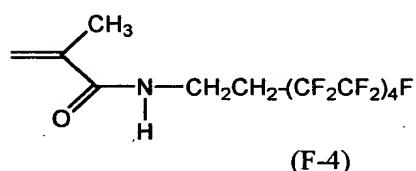
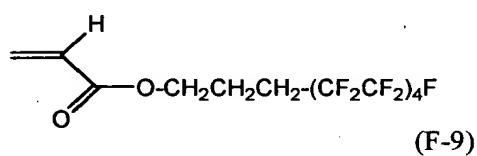
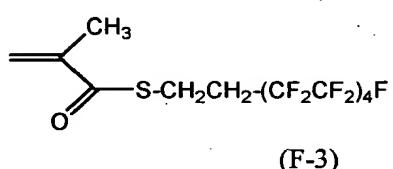
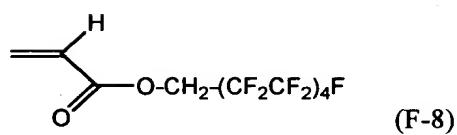
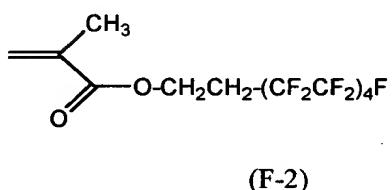
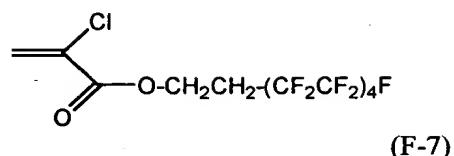
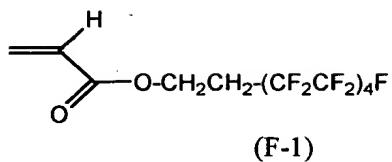
式中、 R_1 は水素原子、ハロゲン原子（例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子）または置換基を有しても良いメチル基、 Y_0 は2価の有機基、 X 、 R_2 、 R_3 、 m 、 n は一般式（1B）と同義である。 Y_0 は2価の有機基としては、前述の X と同様の具体例が挙げられる。

本発明に用いられる一般式(2)のパーフルオロアルキル基含有单量体の具体的な構造の例を以下に示す。

n = 4 の具体例

[0039]

【化11】

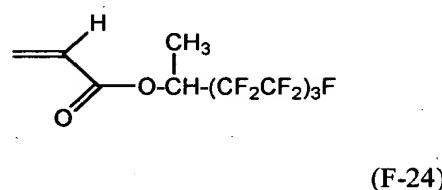
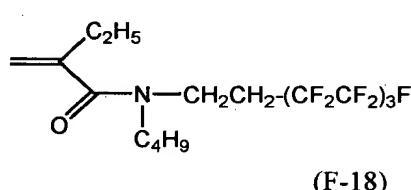
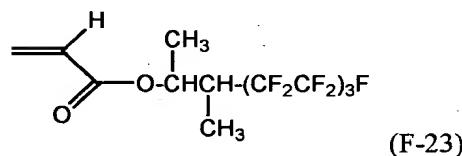
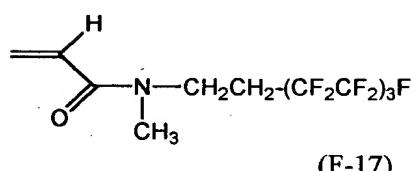
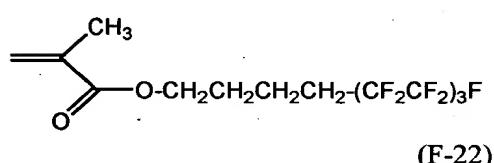
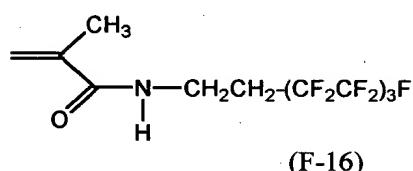
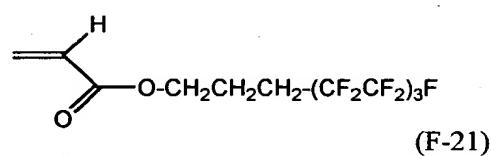
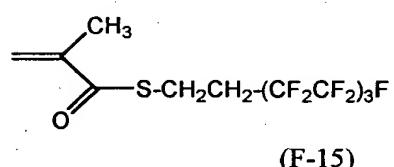
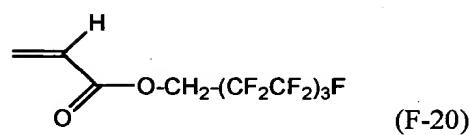
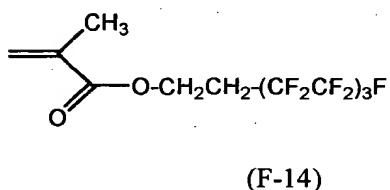
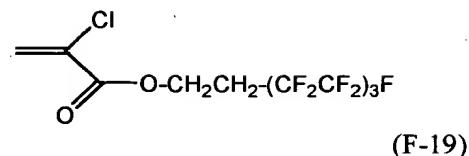
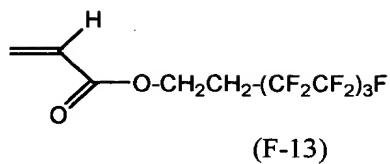


【0040】

n = 3 の具体例

【0041】

【化12】

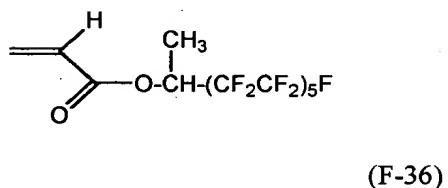
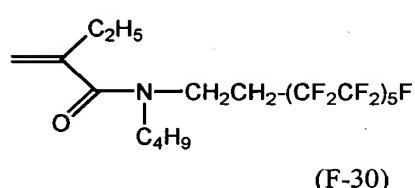
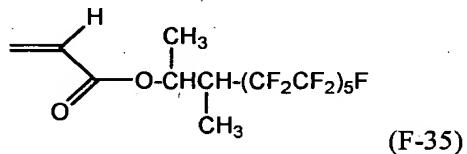
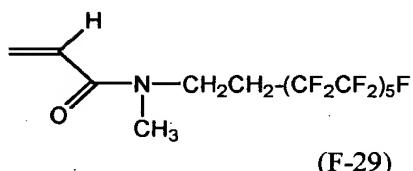
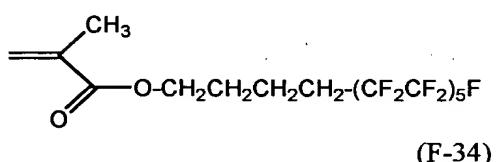
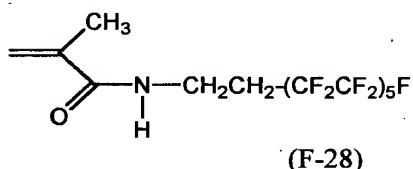
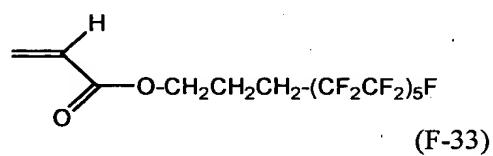
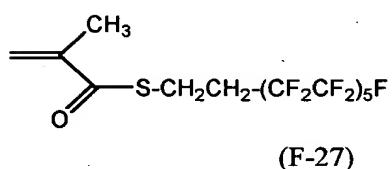
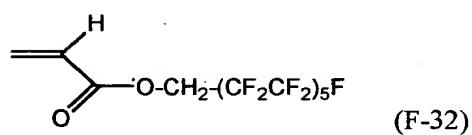
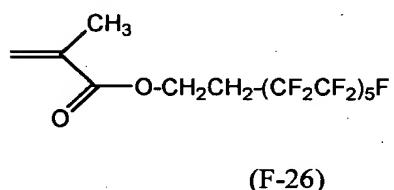
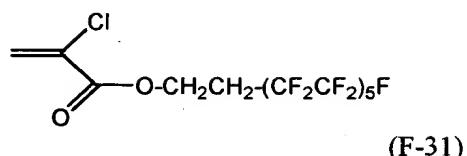
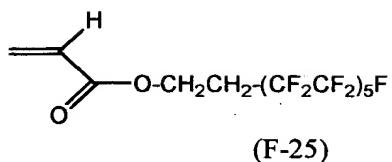


【0042】

n = 5 の具体例

【0043】

【化 1 3】

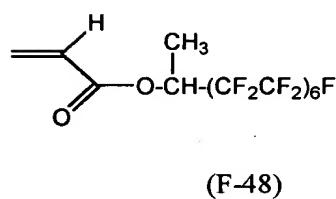
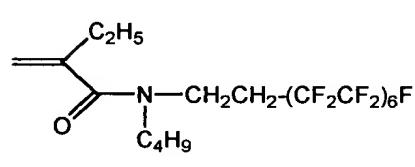
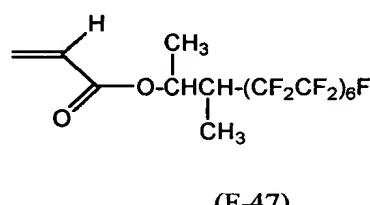
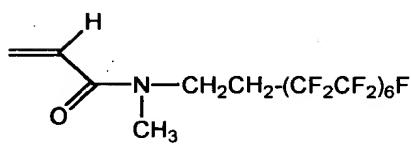
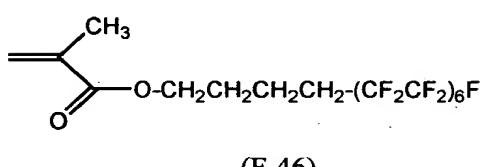
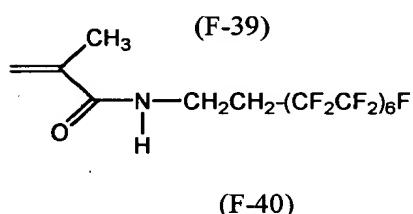
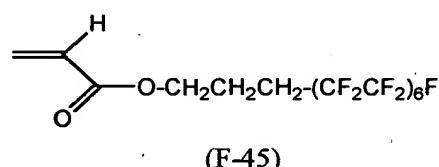
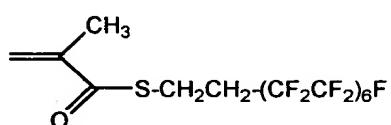
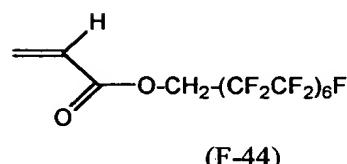
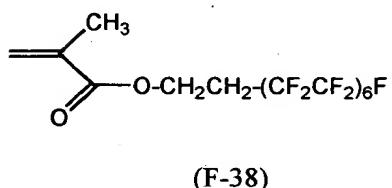
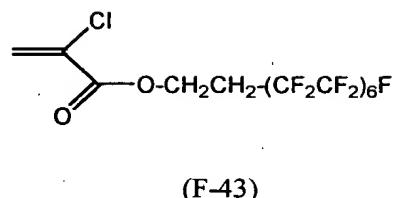
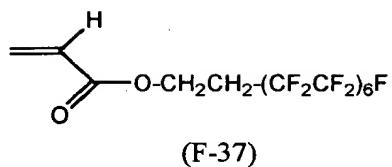


[0 0 4 4]

n = 6 の具体例

【0045】

【化14】



【0046】

本発明では、高分子化合物中、上記単量体中のパーフルオロアルキル基が鎖長の異なるものが混在することが好ましい形態である。特に一般式（1）及び（2）において $n = 4$ で示される成分が $n = 3$ から $n = 6$ までの成分（ n が 3, 4, 5, 6 である各成分）の総和に対して 40 モル%以上 97 モル%以下であるか、

または、 $n = 3$ で示される成分が $n = 3$ から $n = 6$ までの成分 (n が 3, 4, 5, 6 である各成分) の総和に対して 40 モル%以上 97 モル%以下であることが好ましい。特に好ましくは $n = 4$ で示される成分が上記 $n = 3$ から $n = 6$ までの成分の総和に対して 60 モル%以上 93 モル%以下であり特に好ましくは 70 モル%以上 90 モル%以下である。

【0047】

このような混合物は前記モノマー (F-1) ~ (F-12) で代表されるようなモノマーと $n = 3$ 、 $n = 5$ 及び $n = 6$ を混合することで調製することができる。また、原料となるパーエフルオロアルキル基をテロメリゼーション法で合成することで鎖長の異なる混合物として得た後、 $n = 4$ の成分が上記範囲に入るよう蒸留、カラム分離、抽出等の方法で調製し、単量体混合物を製造することもできる。

【0048】

本発明で用いられるフッ素系ポリマー中に用いられるこれらのフルオロ脂肪族基含有単量体の量は、該フッ素系ポリマーの重量に基づいて 1 %以上であり、好ましくは 3~70 重量%であり、より好ましくは 7~60 重量%の範囲である。

【0049】

また、本発明はフッ素系ポリマーのフルオロ脂肪族基そのものの製造法、構造／組成分布の特定によりなしえたものであるので、共重合成分の選択、フルオロ脂肪族の置換数の特定等の従来公知の技術を任意に組み合わせて使用することができる。

【0050】

例えば、本発明のパーエフルオロアルキル基を含有する高分子化合物は、ポリオキシアルキレン基を有する単量体との共重合体として用いることが好ましい。ポリオキシアルキレン基としては例えばポリオキシエチレン基、ポリオキシプロピレン基、ポリオキシブチレン基、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)ランダム共重合基、ポリ(オキシエチレン・オキシプロピレン)ブロック共重合基等があげられる。これらのオキシアルキレン基の具体例としては、特開昭62-170950号公報、特開昭62-226143号公報、特開平3-17284

9号公報、特開平8-15858号公報等に記載のものをあげることができる。本発明の目的を十分に達成するためには、ポリオキシアルキレン基の分子量は500~3000が好ましい。ポリオキシアルキレン基単位は、高分子化合物中の10モル%以上であることが好ましい。

【0051】

また、本発明に使用される重合体は、酸性水素原子を有する单量体を共重合することができる。酸性水素原子を有する基とは例えばカルボキシル基や、フェノール性水酸基の他文献公知の酸性基のいずれも用いることができる。酸性基の公知文献としては、J.A.Dean ed., Lange's Handbook of Chemistry 3rd. ed. 1985 McGraw-Hill Book Co.をあげることができる。また、これらの酸性基のうち酸性水素原子が窒素原子に結合した酸性基の部分構造の具体的なものとして、下記(A1)~(A7)で表されるものをあげることができる。

【0052】

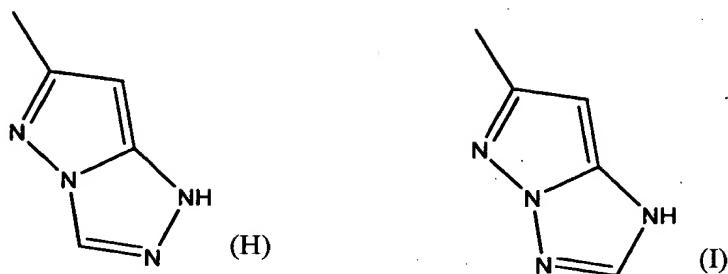
- SO₂NH₂ (A1)
- SO₂NH- (A2)
- CONHSO₂- (A3)
- CONHCO- (A4)
- SO₂NH-SO₂- (A5)
- CONHSO₂NH- (A6)
- NHCONHSO₂- (A7)

【0053】

また、特開平8-15858号記載の酸性基も有用である。特開平7-248628号公報記載のカプラー構造を有する窒素原子含有ヘテロ環構造も含まれる。これらの窒素含有ヘテロ環構造の例としては下記(H)、(I)で表されるものをあげることができる。

【0054】

【化15】



【0055】

同様に、特開2000-19724号公報記載の電子吸引性基に隣接した炭素原子に結合した水素原子を有する酸性基も有用である。

その他、特開平11-352681、特開平11-327142、特開平11-327131、特開平11-327126、特開平10-339948、特開平10-207052、特開平10-186642、特開平10-161303に記載の共重合体への適用も好適である。

【0056】

これら酸性水素原子を有する单量体としては、ラジカル重合可能な不飽和基を持つビニル单量体が用いられる。これらのビニル单量体のうち好ましいものとしてはアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、メタクリルアミド、スチレン系、ビニル系である。好ましい構造の例としては特開平10-142778号公報記載の化合物等があげられる。

【0057】

本発明に係わるフルオロ脂肪族基含有高分子化合物中の酸性水素原子を有する单量体の含有量は0~50モル%、好ましくは0~40モル%、より好ましくは5~30モル%である。

【0058】

さらに、他の共重合成分として、特開平4-222805記載の橋状結合を有する单量体や、特開平10-142778に記載の9個以上の炭素原子を有する脂肪族基または2個以上の炭素原子を有する脂肪族基で置換された芳香族基を側鎖に有するアクリレート、メタクリレート、アクリルアミド、もしくはメタクリルアミド单量体との共重合も好適である。

さらに、本発明は、特開10-186640、特開平10-186641、特開平2000-3032、特開平2000-3040等に記載されるウレタン系ポリマー技術への適用や、特開平11-327129に開示されるような重縮合、重付加系ポリマーへの適用も可能である。さらに、特開2000-187318記載の分子中に3から20のパーフルオロアルキル基を2または3個有する（メタ）アクリレート単量体に対し、本発明を適用する事もできる。

【0059】

本発明のフッ素系ポリマーは公知慣用の方法で製造することができる。例えばフルオロ脂肪族基を有する（メタ）アクリレート、ポリオキシアルキレン基を有する（メタ）アクリレートおよび酸性水素原子か窒素原子に結合した酸性基含有ビニル単量体とを、有機溶媒中、汎用のラジカル重合開始剤を添加し、熱重合させることにより製造できる。もしくは場合によりその他の付加重合性不飽和化合物とを、添加して上記と同じ方法にて製造することができる。

【0060】

また場合により用いられるその他の付加重合不飽和化合物としては、Polymer Handbook 2nd ed., J. Brandrup, Wiley Interscience (1975) Chapter 2 Page 1~483記載のものを用いることが出来る。これらの例としてはたとえば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、2-クロロエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレート、などの（メタ）アクリレート類、（メタ）アクリルアミド、N-エチル（メタ）アクリルアミド、N-プロピル（メタ）アクリルアミド、N-メチロール（メタ）アクリルアミド、N, N-ジメチル（メタ）アクリルアミド、N-ヒドロキシエチル（メタ）アクリルアミド、N-(p-ヒドロキシフェニル)-メターアクリルアミドなどの（メタ）アクリルアミド類、酢酸アリル、カプロン酸アリル、アリルオキシエタノール等のアリル化合物；エチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、メトキシエチルビニルエーテル、エトキシエチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ヒドロキシエチルビニルエーテル、ベンジルビニルエ

ーテル、テトラヒドロフルフリルビニルエーテル、フェニルビニルエーテル、トリルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル等のビニルエーテル類；ビニルアセテート、ビニルブチレート、ビニルカプロエート、ビニルクロルアセテート、ビニルメトキシアセテート、ビニルフェニルアセテート、ビニルアセトアセテート、安息香酸ビニル、クロル安息香酸ビニル等のビニルエステル類：

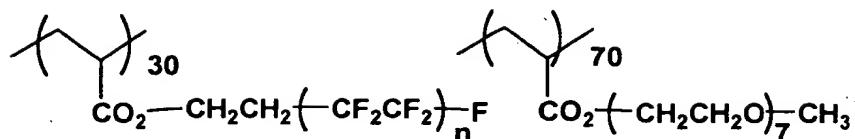
スチレン、 α -一メチルスチレン、メチルスチレン、ジメチルスチレン、クロルメチルスチレン、エトキシメチルスチレン、ヒドロキシスチレン、クロルスチレン、プロムスチレン等のスチレン類；メチルビニルケトン、エチルビニルケトン、プロピルビニルケトン、フェニルビニルケトン等のビニルケトン類；イソブチレン、ブタジエン、イソプレン等のオレフィン類；その他、クロトン酸ブチル、イタコン酸ジメチル、イタコン酸ジエチル、マレイン酸ジメチル、フマル酸ジエチル、N-ビニルビロリドン、N-ビニルビリジン、アクリロニトリル等が挙げられる。

【0061】

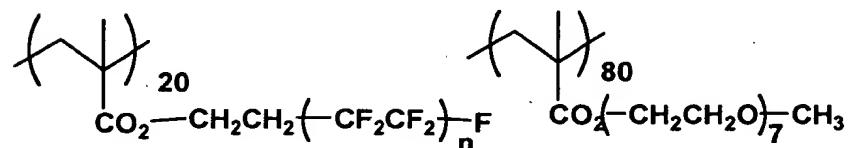
以下、本発明によるフッ素系ポリマーの具体的な構造の例を示す。なお式中の数字は各モノマー成分のモル比率を示す。

【0062】

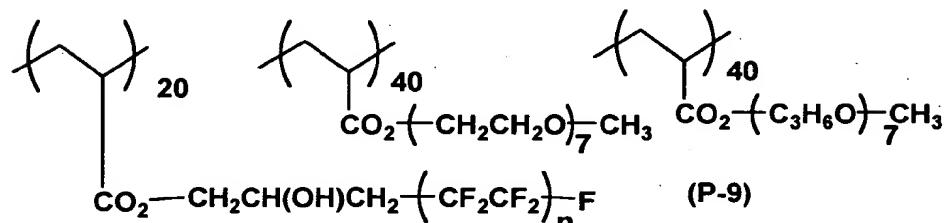
【化16】



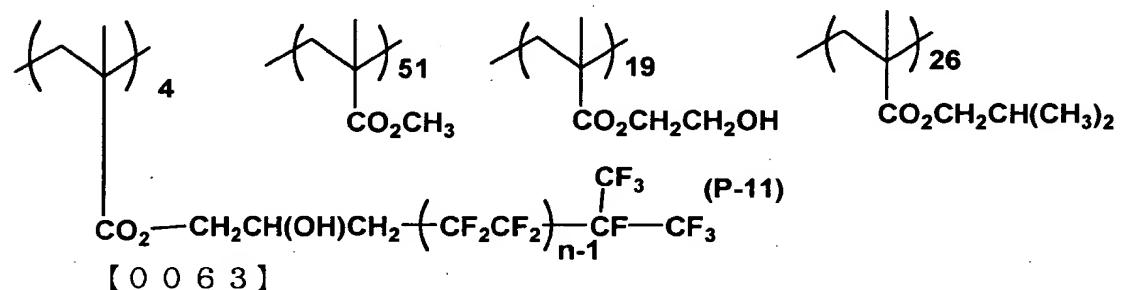
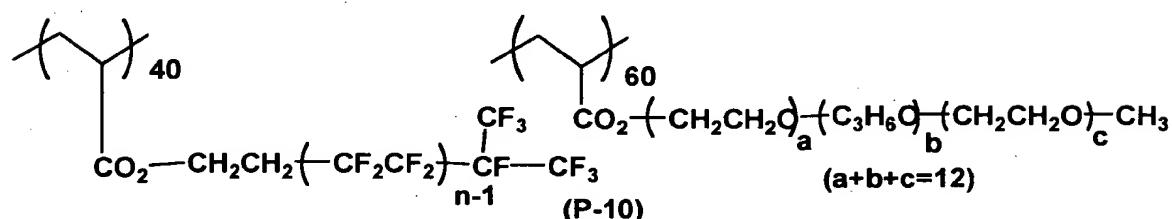
(P-7)



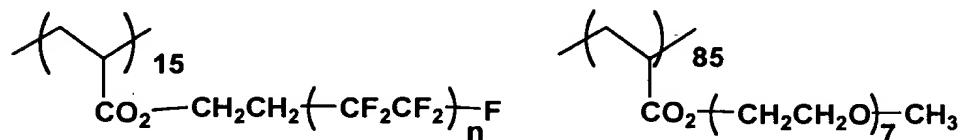
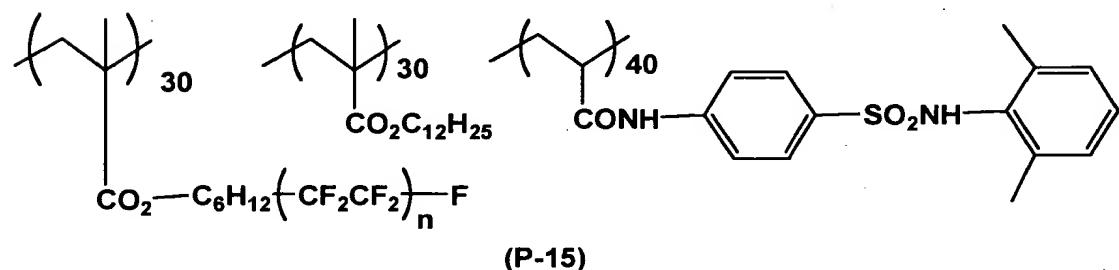
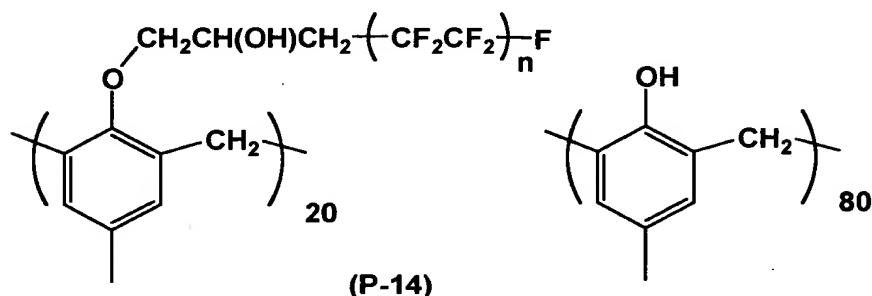
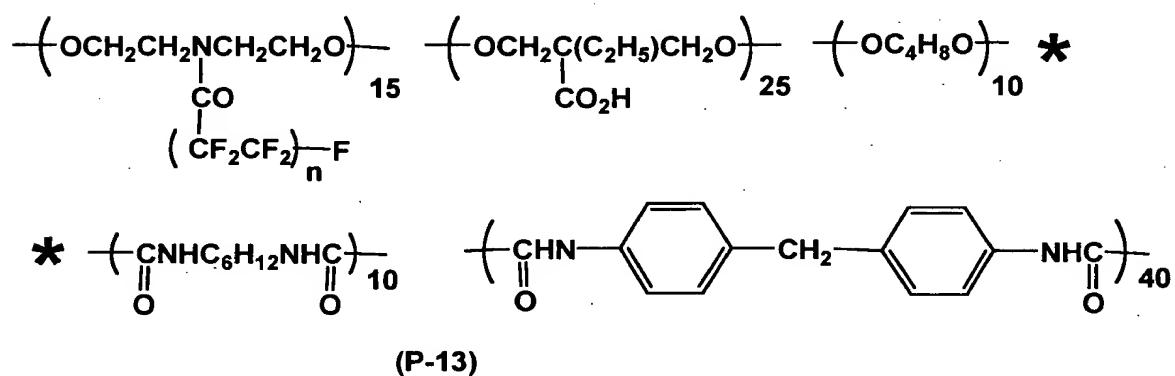
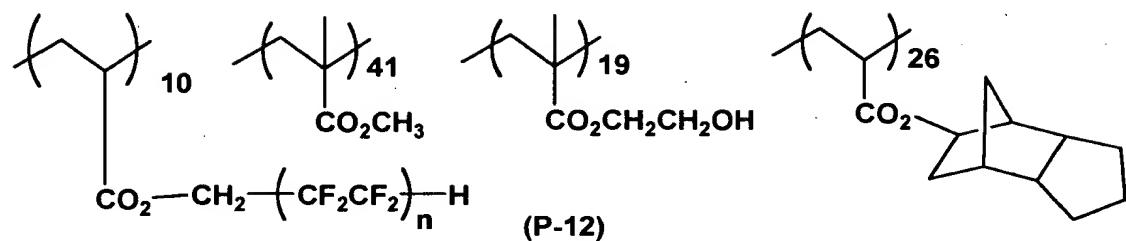
(P-8)



(P-9)



【化17】



(P-16, 17, 18, 19, 20)

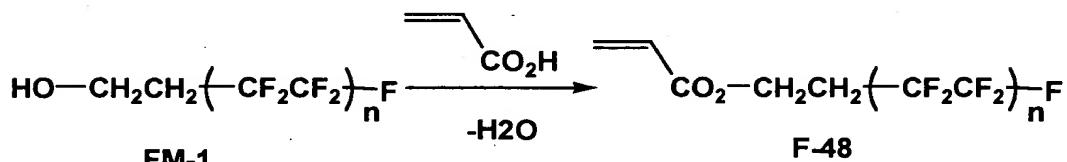
【0064】

(P-7) の製造法

テロメリゼーション法により製造されたフッ素系化学製品（FM-1, nは3, 4, 5, 6の混合物、n=3の含率41%、n=4の含率53%）をアクリルモノマー（F-48）へと導いたのち、他の成分とともにラジカル共重合によってポリマー化する。

【0065】

【化18】



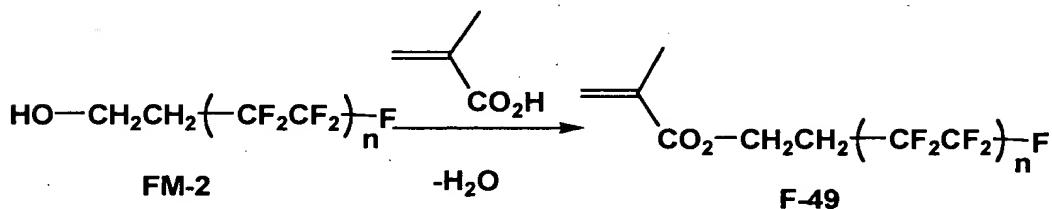
【0066】

(P-8) の製造法

テロメリゼーション法により用いて製造されたフッ素化系化学製品（FM-2、n=4、純度95%）を用い、メタクリルモノマー（F-49）へと導いたのち、他の成分とともにラジカル共重合によってポリマー化する。

【0067】

【化19】



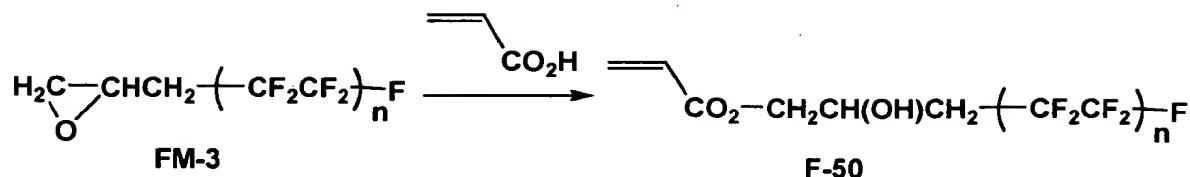
【0068】

(P-9) の製造法

テロメリゼーション法により用いて製造されたフッ素化系化学製品（FM-3、n=4、純度90%）を用い、アクリルモノマー（F-50）へと導いたのち、他の成分とともにラジカル共重合によってポリマー化する。

【0069】

【化20】



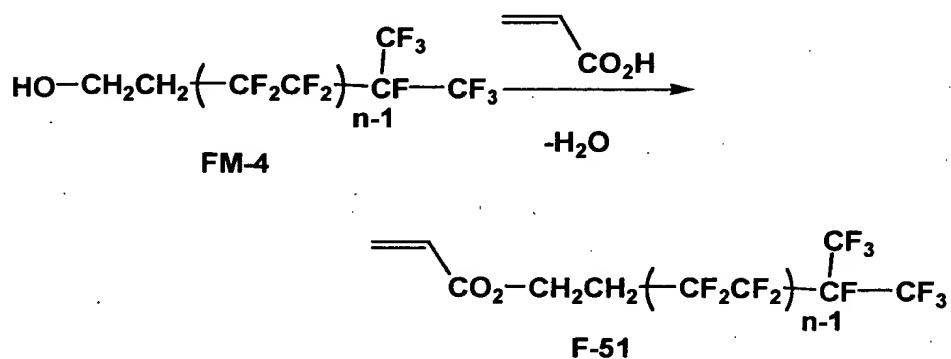
【0070】

(P-10) の製造法

テロメリゼーション法により用いて製造されたフッ素化系化学製品 (FM-4、
 $n = 3$ 、純度 80%) を用い、アクリルモノマー (F-51) へと導いたのち、
他の成分とともにラジカル共重合によってポリマー化する。

【0071】

【化21】



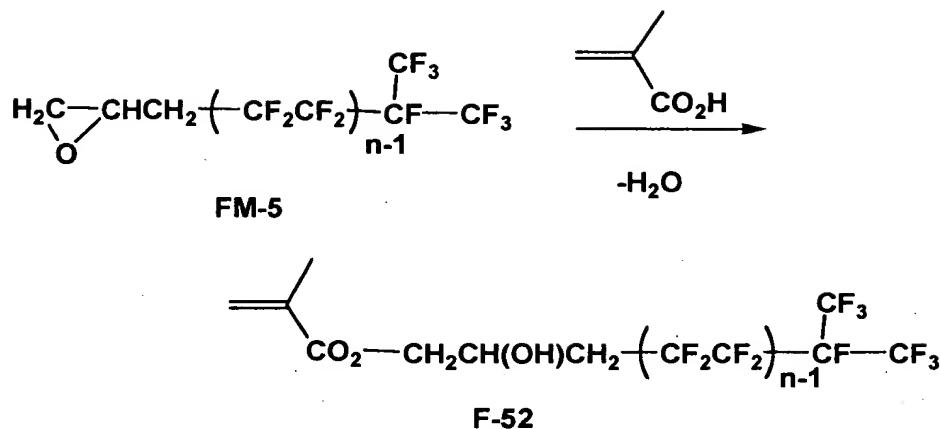
【0072】

(P-11) の製造法

テロメリゼーション法により用いて製造されたフッ素化系化学製品 (FM-5、
 $n = 3, 4, 5, 6$ の混合物、 $n = 4$ の含率 60%) を用い、アクリルモノマー
(F-52) へと導いたのち、他の成分とともにラジカル共重合によってポリマ
ー化する。

【0073】

【化22】



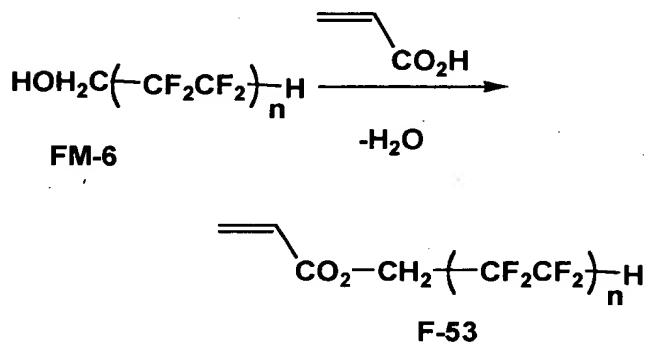
【0074】

(P-12) の製造法

テロメリゼーション法により用いて製造されたフッ素化系化学製品 (FM-6、 $n = 3$ の含率 96 %) を用い、アクリルモノマー (F-53) へと導いたのち、他の成分とともにラジカル共重合によってポリマー化する。

【0075】

【化23】



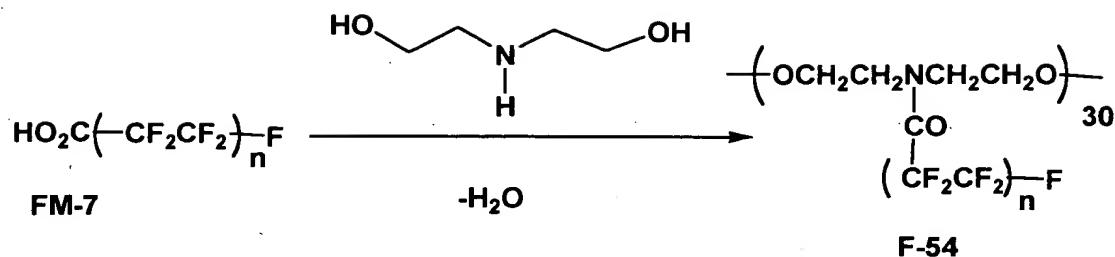
【0076】

(P-13) の製造法

テロメリゼーション法により用いて製造されたフッ素化系化学製品 (FM-7、 $n = 4$ の含率 93 %) を用い、ジオール (F-54) へと導いたのち、他のジオール、ジイソシネート成分とともに縮重合によってウレタンポリマー化する。

【0077】

【化24】



【0078】

(P-14) の製造法

テロメリゼーション法により用いて製造されたフッ素化系化学製品 (FM-3) を、クレゾール／フォルマリン樹脂と反応させ、フルオロ脂肪族側鎖を導入。

【0079】

(P-16, 17, 18, 19, 20) の組成

$n = 3, 4, 5, 6$ を含む混合物であり、それぞれ下記組成上を有する

P-16 : $n = 4$ 成分が他の成分の総和に対し、60%

P-17 : $n = 4$ 成分が他の成分の総和に対し、80%

P-18 : $n = 4$ 成分が他の成分の総和に対し、90%

P-19 : $n = 4$ 成分が他の成分の総和に対し、95%

P-20 : $n = 3$ 成分が他の成分の総和に対し、50%

【0080】

本発明で用いるフッ素系ポリマーの分子量の範囲は重量平均分子量として通常 $3000 \sim 200,000$ までのものであり、好ましくは $6,000 \sim 100,000$ までのものを用いることができる。これらの分子量は、例えば、ポリスチレン標準物質を用いたGP法によって求めることができる。

また本発明で用いるフッ素系ポリマーの組成物中の添加量は、溶媒を除く全組成成分に対して、0.001～10重量%の範囲であり、より好ましくは0.01～5重量%の範囲である。また、本発明のフッ素系ポリマーは2種以上併用しても良く、多の界面活性剤と併用してもよい。

【0081】

次に本発明による画像形成層用の組成物としての感光性樹脂組成物を調製する

に際して必要となる他の成分について説明する。

ポジ型感光性樹脂組成物としては、露光の前後で現像液に対する溶解性または膨潤性が変化するものならば使用できるが、その中に含まれる好ましいものとしては、o-キノンジアジド化合物が挙げられる。例えば、アルカリ可溶性樹脂とo-キノンジアジド化合物とを含有するポジ型感光性樹脂組成物の場合、o-キノンジアジド化合物は、少なくとも1つのo-キノンジアジド基を有する化合物で、活性光線によりアルカリ水溶液に対する溶解性を増すものが好ましい。

【0082】

この様なものとしては、種々の構造のものが知られており、例えば、J.KOSAR著「Light-Sensitive Systems」(John Wiley & Sons, Inc, 1965年発行) P.336~P.352に詳細に記載されている。ポジ型感光性樹脂組成物の感光性化合物としては、特に種々のヒドロキシル化合物とo-ベンゾキノンジアジドあるいはo-ナフトキノンジアジドのスルホン酸エステルが好適である。

【0083】

上記のようなo-キノンジアジド化合物としては、例えば、1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとフェノール・ホルムアルデヒド樹脂またはクレゾール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステル；米国特許第3, 635, 709号明細書に記載されている1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとピロガロール・アセトン樹脂とのエステル；特公昭63-13, 528号公報に記載されている1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとレゾルシン-ベンズアルデヒド樹脂とのエステル；特公昭62-44, 257号公報に記載されている1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとレゾルシン-ピロガロール・アセトン共縮合樹脂とのエステル；特公昭56-45, 127号公報に記載されている末端にヒドロキシル基を有するポリエステルに1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドをエステル化させたもの；特公昭50-24, 641号公報に記載されているN-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドのホモポリマーまたは他の共重合しうるモノマーとの共重合体に1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドをエステル化させたもの

; 特公昭54-29, 922号公報に記載されている1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとビスフェノール・ホルムアルデヒド樹脂とのエステル；特公昭52-36, 043号公報に記載されているp-ヒドロキシスチレンのホモポリマーまたは他の共重合しうるモノマーとの共重合体に1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドをエステル化させたもの；1, 2-ナフトキノン-2-ジアジド-5-スルホニルクロライドとポリヒドロキシベンゾフェノンとのエステルがある。

【0084】

その他、本発明に使用できる公知のo-キノンジアジド化合物としては、特開昭63-80, 254号、特開昭58-5, 737号、特開昭57-111, 530号、特開昭57-111, 531号、特開昭57-114, 138号、特開昭57-142, 635号、特開昭51-36, 129号、特公昭62-3, 411号、特公昭62-51, 459号、特公昭51-483号などの各明細書中に記載されているものなどを上げることができる。前記のo-キノンジアジド化合物の含有量は、感光性樹脂組成物の全固形分に対して、通常5～60重量%で、より好ましくは10～40重量%である。

【0085】

o-キノンジアジド以外の感光性化合物としてはアルカリ可溶性基を酸分解基で保護した化合物と光酸発生剤との組み合わせからなる化学增幅系の感光物を用いることができる。化学增幅系で用いられる光酸発生剤としては、公知のものを用いることができる。

【0086】

たとえば S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387(1974)、T. S. Bal et al, Polymer, 21, 423(1980)等に記載のジアソニウム塩、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al, Macromolecules, 17, 2468(1984)、C. S. Wen et al, Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Tokyo, Oct(1988)、米国特許第4,069,055号、同4,069,056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al, Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p31(1988)、欧州特許第104,

143号、米国特許第339,049号、同第410,201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、J. V. Crivello et al., Polymer J. 17, 73(1985)、J. V. Crivello et al. J. Org. Chem., 43, 3055(1978)、W. R. Wattetal, J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 22, 1789(1984)、J. V. Crivello et al., Polymer Bull., 14, 279(1985)、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 2877(1979)、欧州特許第370,693号、米国特許3,902,114号、欧州特許第233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、獨国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩。

【0087】

J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J. V. Crivello et al., J. Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17, 1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C. S. Wen et al., Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478 Toky o, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等のオニウム塩、米国特許第3,905,815号、特公昭46-4605号、特開昭48-36281号、特開昭55-32070号、特開昭60-239736号、特開昭61-169835号、特開昭61-169837号、特開昭62-58241号、特開昭62-212401号、特開昭63-70243号、特開昭63-298339号等に記載の有機ハロゲン化合物、K. Meier et al., J. Rad. Curing, 13(4), 26(1986)、T. P. Gill et al., Inorg. Chem., 19, 3007(1980)、D. Astruc, Acc. Chem. Res., 19(12), 377(1896)、特開平2-161445号等に記載の有機金属／有機ハロゲン化物、S. Hayase et al., J. Polymer Sci., 25, 753(1987)、E. Reichmanis et al., J. Pholymer Sci., Polymer Chem. Ed., 23, 1(1985)、Q. Q. Zhu et al., J. Photochem., 36, 85, 39, 317(1987)、B. Amit et al., Tetrahedron Lett., (24), 2205(1973)、D. H. R. Barton et al., J. Chem Soc., 3571(1965)、P. M. Collins et al., J. Chem. SoC., Perkin I, 1695(1975)、M. Rudinstei n et al., Tetrahedron Lett., (17), 1445(1975)、J. W. Walker et al. J. Am. Chem. Soc., 110, 7170(1988)、S.C. Busman et al., J. Imaging Technol., 11(4), 191(1985)、H.M. Houlihan et al., Macromolecules, 21, 2001(1988)、P.M. Collins et al., J. Chem. Soc., Chem. Commun., 532(1972)、S. Ha

yase et al, *Macromolecules*, 18, 1799(1985)、E. Reichmanis et al, *J. Electrochem. Soc.*, *Solid State Sci. Technol.*, 130(6)、F. M. Houlahan et al, *Macromolecules*, 21, 2001(1988)、欧洲特許第0290,750号、同046,083号、同156,535号、同271,851号、同0,388,343号、米国特許第3,901,710号、同4,181,531号、特開昭60-198538号、特開昭53-133022号等に記載のo-ニトロベンジル型保護基を有する光酸発生剤

【0088】

M. TUNOOK et al, *Polymer Preprints Japan*, 35(8)、G. Berner et al, *J. Rad. Curing*, 13(4)、W. J. Mijs et al, *Coating Technol.*, 55(697), 45(1983), Akzo, H. Adachi et al, *Polymer Preprints, Japan*, 37(3)、欧洲特許第0199,672号、同84515号、同199,672号、同044,115号、同0101,122号、米国特許第4,618,564号、同4,371,605号、同4,431,774号、特開昭64-18143号、特開平2-245756号、特願平3-140109号等に記載のイミノスルフォネート等に代表される光分解してスルホン酸を発生する化合物、特開昭61-166544号等に記載のジスルホン化合物を挙げることができる。

これらの活性光線または放射線の照射により分解して酸を発生する化合物の添加量は、感光性樹脂組成物の全重量（塗布溶媒を除く）を基準として通常0.01～40重量%の範囲で用いられ、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.1～5重量%の範囲で使用される。

【0089】

またアルカリ可溶性基を酸分解基で保護した化合物としては-C-O-C-または-C-O-Si-結合を有する化合物であり以下の例を挙げることができる。

- a) 少なくとも1つのオルトカルボン酸エステルおよびカルボン酸アミドアセタール群から選ばれるものを含み、その化合物が重合性を有することができ、上記の群が主鎖中の架橋要素として、または側方置換基として生じ得る様な化合物、
- b) 主鎖中に反復アセタールおよびケタール群から選ばれるものを含むオリゴマー性または重合体化合物、
- c) 少なくとも一種のエノールエステルまたはN-アシルアミノカーボネート群

を含む化合物、

d) β -ケトエステルまたは β -ケトアミドの環状アセタールまたはケタール、

【0090】

e) シリルエーテル群を含む化合物、

f) シリルエノールエーテル群を含む化合物、

g) アルデヒドまたはケトン成分が、現像剤に対して、0.1~100g/リットルの溶解性を有するモノアセタールまたはモノケタール、

h) 第三級アルコール系のエーテル、および

i) 第三級アリル位またはベンジル位アルコールのカルボン酸エステルおよび炭酸エステル。

【0091】

光照射感応性混合物の成分として、酸により開裂し得る種類(a)の化合物は、ドイツ特許公開第2,610,842号および同第2,928,636号に記載されている。種類(b)の化合物を含む混合物は、ドイツ特許第2,306,248号および同第2,718,254号に記載されている。種類(c)の化合物は、ヨーロッパ特許公開第0,006,626号および同第0,006,627号に記載されている。種類(d)の化合物は、ヨーロッパ特許公開第0,202,196号に記載されており、種類(e)として使用する化合物は、ドイツ特許公開第3,544,165号および同第3,601,264号に記載されている。種類(f)の化合物は、ドイツ特許公開第3,730,785号および同第3,730,783号に記載されており、種類(g)の化合物は、ドイツ特許公開第3,730,783号に記載されている。種類(h)の化合物は、例えば米国特許第4,603,101号に記載されており、種類(i)の化合物は、例えば米国特許第4,491,628号およびJ. M. Frechetらの論文(J. Imaging Sci. 30, 59-64(1986))にも記載されている。

これらの酸分解性基で保護された化合物の含有量は感光性樹脂組成物の全固形分に対して通常1~60重量%、より好ましくは5~40重量%である。

【0092】

感光性樹脂組成物には、水不溶でアルカリ性水溶液に可溶の合成樹脂(以下、

アルカリ可溶性樹脂という)を添加してもよい。

アルカリ可溶性樹脂としては、例えばフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、クレゾール・ホルムアルデヒド樹脂、フェノール・クレゾール・ホルムアルデヒド共縮合樹脂、フェノール変性キシレン樹脂、ポリヒドロキシスチレン、ポリハロゲン化ヒドロキシスチレン、N-(4-ヒドロキシフェニル)メタクリルアミドの共重合体、ハイドロキノンモノメタクリレート共重合体の他、特開平7-28244号公報記載のスルホニルイミド系ポリマー、特開平7-36184号公報記載のカルボキシル基含有ポリマーなどが挙げられる。その他特開昭51-34711号公報に開示されているようなフェノール性水酸基を含有するアクリル系樹脂、特開平2-866号に記載のスルホニアミド基を有するアクリル系樹脂や、ウレタン系の樹脂等、種々のアルカリ可溶性の高分子化合物も用いることができる。これらのアルカリ可溶性高分子化合物は、重量平均分子量が500~20,000で数平均分子量が200~60,000のものが好ましい。かかるアルカリ可溶性の高分子化合物は1種類あるいは2種類以上を組合せて使用してもよく、全組成物の80重量%以下の添加量で用いられる。

【0093】

更に、米国特許第4,123,279号明細書に記載されているように、t-ブチルフェノールホルムアルデヒド樹脂、オクチルフェノールホルムアルデヒド樹脂のような、炭素数3~8のアルキル基を置換基として有するフェノールとホルムアルデヒドとの縮合物を併用することは画像の感脂性を向上させる上で好ましい。かかるアルカリ可溶性樹脂は、通常、組成物全重量の90重量%以下の添加量で用いられる。

【0094】

感光性樹脂組成物中には、更に必要に応じて、感度を高めるための環状酸無水物、露光後直ちに可視像を得るための焼き出し剤、画像着色剤としての染料、その他のフィラーなどを加えることができる。

【0095】

本発明における感光性樹脂組成物中には、感度を高めるために環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類を添加することが好ましい。環状酸無水物としては米

国特許第4, 115, 128号明細書に記載されているように無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、3, 6-エンドオキシ-△4-テトラヒドロ無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水マレイン酸、クロル無水マレイン酸、 α -フェニル無水マレイン酸、無水コハク酸、無水ピロメリット酸等がある。フェノール類としては、ビスフェノールA、p-ニトロフェノール、p-エトキシフェノール、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、4-ヒドロキシベンゾフェノン、2, 4, 4'-トリヒドロキシベンゾフェノン、4, 4', 4''-トリヒドロキシトリフェニルメタン、4, 4', 3'', 4''-テトラヒドロキシ-3, 5, 3', 5'-テトラメチルトリフェニルメタンなどが挙げられる。

【0096】

有機酸類としては、特開昭60-88942号公報、特開平2-96755号公報などに記載されている、スルホン酸類、スルフィン酸類、アルキル硫酸類、ホスホン酸類、ホスフィン酸類、リン酸エステル類、カルボン酸類などがあり、具体的には、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、p-トルエンスルフィン酸、エチル硫酸、フェニルホスホン酸、フェニルホスフィン酸、リン酸フェニル、リン酸ジフェニル、安息香酸、イソフタル酸、アジピン酸、p-トルイル酸、3, 4-ジメトキシ安息香酸、フタル酸、テレフタル酸、1, 4-シクロヘキセン-2, 2-ジカルボン酸、エルカ酸、ラウリン酸、n-ウンデカン酸、アスコルビン酸などが挙げられる。上記の環状酸無水物類、フェノール類、有機酸類の感光性樹脂組成物中に占める割合は、0.05~1.5重量%が好ましく、より好ましくは、0.1~5重量%である。

【0097】

露光後、直ちに可視像を得るための焼き出し剤としては、露光によって酸を放出する感光性化合物と、酸と塩を形成して色調を変える有機染料との組み合わせを挙げることができる。

【0098】

露光によって酸を放出する感光性化合物としては、例えば、特開昭50-36209号公報に記載されている○-ナフトキノンジアジド-4-スルホン酸ハ

ロゲニド；特開昭53-36223号公報に記載されているトリハロメチル-2-ビロンやトリハロメチル-s-トリアジン；特開昭55-62444号公報に記載されている種々のo-ナフトキノンジアジド化合物；特開昭55-77742号公報に記載されている2-トリハロメチル-5-アリール-1, 3, 4-オキサジアゾール化合物；ジアゾニウム塩などを挙げることができる。これらの化合物は、単独または混合して使用することができ、その添加量は、組成物全重量に対し、0.3～1.5重量%の範囲が好ましい。

【0099】

本発明における、感光性樹脂組成物中には、光分解して酸性物質を発生する化合物の光分解生成物と相互作用することによってその色調を変える有機染料が少なくとも一種類以上用いられる。このような有機染料としては、ジフェニルメタン系、トリアリールメタン系、チアジン系、オキサジン系、フェナジン系、キサンテン系、アントラキノン系、イミノナフトキノン系、アゾメチン系の色素を用いることができる。具体的には次のようなものである。

【0100】

ブリリアントグリーン、エオシン、エチルバイオレット、エリスロシンB、メチルグリーン、クリスタルバイオレット、ベイシックフクシン、フェノールフタレン、1, 3-ジフェニルトリアジン、アリザリンレッドS、チモールフタレン、メチルバイオレット2B、キナルジンレッド、ローズベンガル、チモールスルホフタレン、キシレノールブルー、メチルオレンジ、オレンジIV、ジフェニルチオカルバゾン、2, 7-ジクロロフルオレセイン、パラメチルレッド、コングーレッド、ベンゾブルプリン4B、 α -ナフチルレッド、ナイブルー2B、ナイブルーA、フエナセタリン、メチルバイオレット、マラカイトグリーン、パラフクシン、オイルブルー#603 [オリエント化学工業(株) 製]、オイルピンク#312 [オリエント化学工業(株) 製]、オイルレッド5B [オリエント化学工業(株) 製]、オイルスカーレット#308 [オリエント化学工業(株) 製]、オイルレッドOG [オリエント化学工業(株) 製]、オイルレッドR R [オリエント化学工業(株) 製]、オイルグリーン#502 [オリエント化学工業(株) 製]、スピロンレッドBEHスペシャル [保土谷化学工業(株) 製]

、ピクトリアピュアーブルーB O H [保土谷化学工業(株)製]、

【0101】

パテントピュアーブルー [住友三国化学工業(株)製]、スーダンブルーII [BASF社製]、m-クレゾールパープル、クレゾールレッド、ローダミンB、ローダミン6G、ファーストアッシュドバイオレットR、スルホローダミンB、オーラミン、4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボキシアニリノ-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノナフトキノン、2-カルボステアリルアミノ-4-p-ジヒドロオキシエチル-アミノフェニルイミノナフトキノン、p-メトキシベンゾイル-p'-ジエチルアミノ-o'-メチルフェニルイミノアセトアニリド、シアノ-p-ジエチルアミノフェニルイミノアセトアニリド、1-フェニル-3-メチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン、1-β-ナフチル-4-p-ジエチルアミノフェニルイミノ-5-ピラゾロン等。

【0102】

特に好ましい有機染料は、トリアリールメタン系染料である。トリアリールメタン系染料では、特開昭62-2932471号公報、特願平4-112844号明細書に示されているような対アニオンとしてスルホン酸化合物を有するものが特に有用である。これらの染料は単独又は混合して使用することができ、添加量は感光性樹脂組成物の総重量に対して0.3~1.5重量%が好ましい。また必要に応じて他の染料、顔料と併用でき、その使用量は染料及び顔料の総重量に対して70重量%以下、より好ましくは50重量%以下である。

【0103】

次に本発明における感光性樹脂組成物において、ネガ型印刷版である光重合性印刷版の感光層として用いられる場合の感光性樹脂組成物について説明する。本発明の感光性樹脂組成物が光重合性感光性樹脂組成物である場合の、その主な成分としては、前記フッ素系ポリマーの他、付加重合可能なエチレン性二重結合を含む化合物、光重合開始剤等であり、必要に応じ、熱重合禁止剤等の化合物が添加される。

【0104】

付加重合可能な二重結合を含む化合物は、末端エチレン性不飽和結合を少なくとも1個、好ましくは2個以上有する化合物の中から任意に選択することができる。例えばモノマー、プレポリマー、すなわち2量体、3量体およびオリゴマー、またはそれらの混合物ならびにそれらの共重合体などの化学的形態をもつものである。モノマーおよびその共重合体の例としては、不飽和カルボン酸（例えば、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、クロトン酸、イソクロトン酸、マレイン酸など）と脂肪族多価アルコール化合物とのエステル、不飽和カルボン酸と脂肪族多価アミン化合物とのアミド等があげられる。

【0105】

脂肪族多価アルコール化合物と不飽和カルボン酸とのエステルのモノマーの具体例としては、アクリル酸エステルとして、エチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、1, 3-ブantanジオールジアクリレート、テトラメチレングリコールジアクリレート、プロピレングリコールジアクリレート、ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、トリメチロールプロパントリ（アクリロイルオキシプロピル）エーテル、トリメチロールエタントリアクリレート、ヘキサンジオールジアクリレート、1, 4-シクロヘキサンジオールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、ペンタエリスリトールジアクリレート、ペンタエリスリトルトリアクリレート、ペンタエリスリトルテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールジアクリレート、ジペンタエリスリトールペンタアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、ソルビトールトリアクリレート、ソルビトールテトラアクリレート、ソルビトールペンタアクリレート、ソルビトールヘキサアクリレート、トリ（アクリロイルオキシエチル）イソシアヌレート、ポリエステルアクリレートオリゴマー等がある。

【0106】

メタクリル酸エステルとしては、テトラメチレングリコールジメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリメチロールエタントリメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、1, 3-ブantanジ

オールジメタクリレート、ヘキサンジオールジメタクリレート、ペンタエリスリトールジメタクリレート、ペンタエリスリトールトリメタクリレート、ペンタエリスリトールテトラメタクリレート、ジペンタエリスリトールジメタクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサメタクリレート、ジペンタエリスリトールペンタメタアクリレート、ソルビトールトリメタクリレート、ソルビトールテトラメタクリレート、ビス〔p-(3-メタクリルオキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)フェニル〕ジメチルメタン、ビス〔p-(メタクリルオキシエトキシ)フェニル〕ジメチルメタン等がある。

【0107】

イタコン酸エステルとしては、エチレングリコールジイタコネート、プロピレングリコールジイタコネート、1, 3-ブantanジオールジイタコネート、1, 4-ブantanジオールジイタコネート、テトラメチレングリコールジイタコネート、ペンタエリスリトールジイタコネート、ソルビトールテライタコネート等がある。

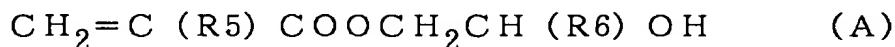
【0108】

クロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジクロトネート、テトラメチレングリコールジクロトネート、ペンタエリスリトールジクロトネート、ソルビトールテラジクロトネート等がある。イソクロトン酸エステルとしては、エチレングリコールジイソクロトネート、ペンタエリスリトールジイソクロトネート、ソルビトールテトライソクロトネート等がある。マレイン酸エステルとしては、エチレングリコールジマレート、トリエチレングリコールジマレート、ペンタエリスリトールジマレート、ソルビトールテトラマレート等がある。さらに、前述のエステルモノマーの混合物もあげができる。

【0109】

また、脂肪族多価アミン化合物と不飽和カルボン酸とのアミドのモノマーの具体例としては、メチレンビスーアクリルアミド、メチレンビスマタクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスーアクリルアミド、1, 6-ヘキサメチレンビスマタクリルアミド、ジエチレントリアミントリスアクリルアミド、キシリレンビスマタクリルアミド、キシリレンビスマタクリルアミド等がある。その他の例

としては、特公昭48-41708号公報中に記載されている1分子中に2個以上のイソシアネート基を有するポリイソシアネート化合物に、下記の一般式(A)で示される水酸基を含有するビニルモノマーを付加せしめた1分子中に2個以上の重合性ビニル基を含有するビニルウレタン化合物等が挙げられる。



(ただし、R5およびR6はHあるいはCH₃を示す。)

【0110】

また、特開昭51-37193号に記載されているようなウレタンアクリレート類、特開昭48-64183号、特公昭49-43191号、特公昭52-30490号各公報に記載されているようなポリエステルアクリレート類、エポキシ樹脂と(メタ)アクリル酸を反応させたエポキシアクリレート類等の多官能のアクリレートやメタクリレートをあげることができる。さらに日本接着協会誌vol. 20、No. 7、300~308ページ(1984年)に光硬化性モノマーおよびオリゴマーとして紹介されているものも使用することができる。

なお、これらの二重結合を含む化合物の使用量は、全成分に対して5~70重量%(以下%と略称する。)、好ましくは10~50%である。

【0111】

本発明で用いられる光重合性の感光性樹脂組成物に含まれる光重合開始剤としては、使用する光源の波長により、特許、文献等で公知である種々の光重合開始剤、あるいは2種以上の光重合開始剤の併用系(光重合開始系)を適宜選択して使用することができる。例えば400nm付近の光を光源として用いる場合、ベンジル、ベンゾインエーテル、ミヒラーズケトン、アントラキノン、チオキサントン、アクリジン、フェナジン、ベンゾフェノン等が広く使用されている。

【0112】

また、400nm以上の可視光線、Arレーザー、半導体レーザーの第2高調波、SHG-YAGレーザーを光源とする場合にも、種々の光重合開始系が提案されており、例えば、米国特許第2,850,445号に記載のある種の光還元性染料、例えばローズベンガル、エオシン、エリスロシンなど、あるいは、染料と光重合開始剤との組み合わせによる系、例えば、染料とアミンの複合開始系(

特公昭44-20189号)、ヘキサアリールビイミダゾールとラジカル発生剤と染料との併用系(特公昭45-37377号)、ヘキサアリールビイミダゾールとp-ジアルキルアミノベンジリデンケトンの系(特公昭47-2528号、特開昭54-155292号)、環状シス- α -ジカルボニル化合物と染料の系(特開昭48-84183号)、環状トリアジンとメロシアニン色素の系(特開昭54-151024号)、3-ケトクマリンと活性剤の系(特開昭52-112681号、特開昭58-15503号)、ビイミダゾール、スチレン誘導体、チオールの系(特開昭59-140203号)、有機過酸化物と色素の系(特開昭59-1504号、特開昭59-140203号、特開昭59-189340号、特開昭62-174203号、特公昭62-1641号、米国特許第4766055号)、染料と活性ハロゲン化合物の系(特開昭63-258903号、特開平2-63054号など)、

【0113】

染料とボレート化合物の系(特開昭62-143044号、特開昭62-150242号、特開昭64-13140号、特開昭64-13141号、特開昭64-13142号、特開昭64-13143号、特開昭64-13144号、特開昭64-17048号、特開平1-229003号、特開平1-298348号、特開平1-138204号など)、ローダニン環を有する色素とラジカル発生剤の系(特開平2-179643号、特開平2-244050号)、チタノセンと3-ケトクマリン色素の系(特開昭63-221110号)、チタノセンとキサンテン色素さらにアミノ基あるいはウレタン基を含む付加重合可能なエチレン性不飽和化合物を組み合わせた系(特開平4-221958号、特開平4-219756号)、チタノセンと特定のメロシアニン色素の系(特開平6-295061号)、チタノセンとベンゾピラン環を有する色素の系(特開平8-334897号)等を挙げることができる。これらの光重合開始剤の使用量は、エチレン性不飽和化合物100重量部に対し、0.05~100重量部、好ましくは0.1~70重量部、更に好ましくは0.2~50重量部の範囲で用いることができる。

【0114】

また、本発明の光重合性の感光性樹脂組成物においては、以上の基本成分の他に感光性樹脂組成物の製造中あるいは保存中において重合可能なエチレン性不飽和化合物の不要な熱重合を阻止するために少量の熱重合禁止剤を添加することが望ましい。適当な熱重合禁止剤としてはハロイドキノン、p-メトキシフェノール、ジ-t-ブチル-p-クレゾール、ピロガロール、t-ブチルカテコール、ベンゾキノン、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-t-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレンビス(4-メチル-6-t-ブチルフェノール)、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミン第一セリウム塩、N-ニトロソフェニルヒドロキシルアミンアルミニウム塩等があげられる。熱重合禁止剤の添加量は、全組成物の重量に対して約0.01%～約5%が好ましい。また必要に応じて、酸素による重合阻害を防止するためにベヘン酸やベヘン酸アミドのような高級脂肪酸誘導体等を添加して、塗布後の乾燥の過程で感光層の表面に偏在させてもよい。高級脂肪酸誘導体の添加量は、全組成物の約0.5%～約10%が好ましい。

【0115】

本発明の感光性樹脂組成物として光重合性のものを用いて感光層とした平版印刷版は、その光重合性感光層の上に、酸素による重合阻害を防止する目的で、酸素遮断性保護層を設けることができる。

酸素遮断性保護層に含まれる水溶性ビニル重合体としては、ポリビニルアルコール、およびその部分エステル、エーテル、およびアセタール、またはそれらに必要な水溶性を有せしめるような実質的量の未置換ビニルアルコール単位を含有するその共重合体が挙げられる。ポリビニルアルコールとしては、71～100%加水分解され、重合度が300～2400の範囲のものが挙げられる。

【0116】

具体的には株式会社クラレ製PVA-105, PVA-110, PVA-117, PVA-117H, PVA-120, PVA-124, PVA-124H, PVA-CS, PVA-CST, PVA-HC, PVA-203, PVA-204, PVA-205, PVA-210, PVA-217, PVA-220, PVA-224, PVA-217EE, PVA-217E, PVA-220E, PVA-224E, PVA-405, PVA-420, PVA-613, L-8等が

あげられる。上記の共重合体としては、88～100%加水分解されたポリビニルアセテートクロロアセテートまたはプロピオネート、ポリビニルホルマールおよびポリビニルアセタール並びにそれらの共重合体が挙げられる。その他有用な重合体としてはポリビニルピロリドン、ゼラチンおよびアラビアゴムが挙げられ、これらは単独または、併用して用いても良い。

【0117】

本発明の酸素遮断性保護層を塗布する際用いる溶媒としては、純水が好ましいが、メタノール、エタノールなどのアルコール類、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン類を純水と混合しても良い。そして塗布溶液中の固形分の濃度は1～20重量%が適当である。本発明の酸素遮断性保護層にはさらに塗布性を向上させるための界面活性剤、皮膜の物性を改良するための水溶性の可塑剤等の公知の添加剤を加えても良い。水溶性の可塑剤としてはたとえばプロピオンアミド、シクロヘキサンジオール、グリセリン、ソルビトール等がある。また、水溶性の（メタ）アクリル系ポリマーなどを添加しても良い。酸素遮断性保護層の被覆量は乾燥後の重量で約 $0.1/\text{m}^2$ ～約 $15/\text{m}^2$ の範囲が適当である。より好ましくは $1.0/\text{m}^2$ ～約 $5.0/\text{m}^2$ である。

【0118】

本発明は上記のキノンジアジド、もしくは酸分解性基で保護されたアルカリ可溶性基を有する化合物を用いたポジ型感光性樹脂組成物を有する画像形成層を有するポジ型平版印刷版原版（ポジ型PS版ともいう）、光重合系を用いたネガ型PS版のほかにも、例えば次のタイプの平版印刷版材料にも同様に用いることができる。

- (1) ジアゾ樹脂を用いたネガ型平版印刷版材料。
- (2) 光架橋型樹脂を用いたネガ型平版印刷版材料。
- (3) アルカリ可溶バインダー、酸発生剤、酸（熱）架橋性化合物を含むネガ型のレーザー直描型平版印刷材料。
- (4) 光熱変換剤、アルカリ可溶バインダーと必要に応じ、熱分解性でありかつ分解しない状態では該アルカリ可溶性バインダーの溶解性を実質的に低下させる物質をさらに含むポジ型のレーザー直描型平版印刷材料。

(5) 光熱変換剤／熱ラジカル発生剤／ラジカル重合性化合物を含有するネガ型のレーザー直描型平版印刷版

【0119】

以下順次各例に使用する材料を詳しく説明する。

(1) に使用するジアゾ樹脂としては、例えばジアゾジアリールアミンと活性カルボニル化合物との縮合物の塩に代表されるジアゾ樹脂があり、感光性、水不溶性で有機溶剤可溶性のものが好ましい。

特に好適なジアゾ樹脂としては、例えば4-ジアゾジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-3'-メチルジフェニルアミン、4-ジアゾ-4'-メトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メチル-4'-エトキシジフェニルアミン、4-ジアゾ-3-メトキシジフェニルアミン等とホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド、4, 4'-ビス-メトキシメチルジフェニルエーテル等との縮合物の有機酸塩または無機酸塩である。

【0120】

この際の有機酸としては、例えばメタンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸、キシレンスルホン酸、メシチレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ナフタレンスルホン酸、プロピルナフタレンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸等が挙げられ、無機酸としては、ヘキサフルオロリン酸、テトラフルオロホウ酸、チオシアノ酸等が挙げられる。更に、特開昭54-30121号公報に記載の主鎖がポリエステル基であるジアゾ樹脂；特開昭61-273538号公報に記載の無水カルボン酸残基を有する重合体と、ヒドロキシル基を有するジアゾ化合物を反応してなるジアゾ樹脂；ポリイソシアネート化合物とヒドロキシル基を有するジアゾ化合物を反応してなるジアゾ樹脂等も使用しうる。

【0121】

これらのジアゾ樹脂の使用量は、組成物の固形分に対して0～40重量%の範囲が好ましく、また必要に応じて、2種以上のジアゾ樹脂を併用してもよい。ま

たネガ型感光性樹脂組成物を調製する際には、通常有機高分子結合剤を併用する。このような有機高分子結合剤としては、例えば、アクリル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリスチレン樹脂、ノボラック樹脂等が挙げられる。更に、性能向上のために、公知の添加剤、例えば、熱重合防止剤、染料、顔料、可塑剤、安定性向上剤などを加えることができる。

【0122】

好適な染料としては、例えば、クリスタルバイオレット、マラカイグリーン、ビクトリアブルー、メチレンブルー、エチルバイオレット、ローダミンB等の塩基性油溶性染料などが挙げられる。市販品としては、例えば、「ビクトリアピュアブルーB O H」（保土谷化学工業（株）社製）、「オイルブルー#603」（オリエント化学工業（株）社製）等が挙げられる。顔料としては、例えば、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、ジオキサジンバイオレット、キナクリドンレッド等が挙げられる。

【0123】

可塑剤としては、例えば、ジエチルフタレート、ジブチルフタレート、ジオクチルフタレート、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリクロレジル、リン酸トリ（2-クロロエチル）、クエン酸トリブチル等が挙げられる。更に公知の安定性向上剤として、例えば、リン酸、亜リン酸、シュウ酸、酒石酸、リンゴ酸、クエン酸、ジピコリン酸、ポリアクリル酸、ベンゼンスルホン酸、トルエンスルホン酸なども併用することができる。これら各種の添加剤の添加量は、その目的によって異なるが、一般に、感光性樹脂組成物の固形分の0～30重量%の範囲が好ましい。

【0124】

(2) に使用する光架橋型樹脂としては、水性アルカリ現像液に対して親和性を持つ光架橋型樹脂が好ましく、例えば、特公昭54-15711号公報に記載の桂皮酸基とカルボキシル基を有する共重合体；特開昭60-165646号公報に記載のフェニレンジアクリル酸残基とカルボキシル基を有するポリエステル樹脂；特開昭60-203630号に記載のフェニレンジアクリル酸残基とフェノ

ール性水酸基を有するポリエステル樹脂；特公昭57-42858号に記載のフェニレンジアクリル酸残基とナトリウムイミノジスルホニル基を有するポリエステル樹脂；特開昭59-208552号に記載の側鎖にアジド基とカルボキシル基を有する重合体、特開平7-295212号に記載の側鎖にマレイミド基を有する重合体等が使用できる。

【0125】

(3) に使用するアルカリ可溶バインダー、酸発生剤は先に述べたキノンジアジド、または酸分解性基で保護されたアルカリ可溶性基を有する化合物を用いたポジ型PS版で使用した材料と同じものを使用することができる。酸(熱)架橋性化合物とは、酸の存在下で架橋する化合物を指し、例えば、ヒドロキシメチル基、アセトキシメチル基、若しくはアルコキシメチル基でポリ置換されている芳香族化合物及び複素環化合物が挙げられるが、その中でも好ましい例として、フェノール類とアルデヒド類を塩基性条件下で縮合させた化合物が挙げられる。前記の化合物のうち好ましいものとしては、例えば、フェノールとホルムアルデヒドを前記のように塩基性条件下で縮合させた化合物、同様にして、m-クレゾールとホルムアルデヒドから得られる化合物、ビスフェノールAとホルムアルデヒドから得られる化合物、4, 4'-ビスフェノールとホルムアルデヒドから得られる化合物、その他、GB第2, 082, 339号にレゾール樹脂として開示された化合物等が挙げられる。

【0126】

これらの酸架橋性化合物は、重量平均分子量が500~100, 000で数平均分子量が200~50, 000のものが好ましい。他の好ましい例としては、EP-A第0, 212, 482号に開示されているアルコキシメチル又はオキシラニルメチル基で置換された芳香族化合物、EP-A第0, 133, 216号、DE-A第3, 634, 671号、DE第3, 711, 264号に開示された単量体及びオリゴマーメラミン-ホルムアルデヒド縮合物並びに尿素-ホルムアルデヒド縮合物、EP-A第0, 212, 482号に開示されたアルコキシ置換化合物等がある。さらに他の好ましい例は、例えば、少なくとも2個の遊離N-ヒドロキシメチル、N-アルコキシメチル又はN-アシルオキシメチル基を有する

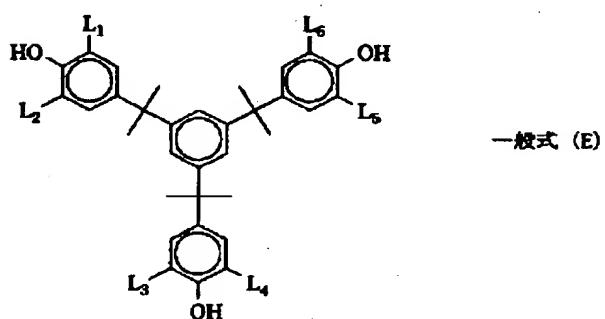
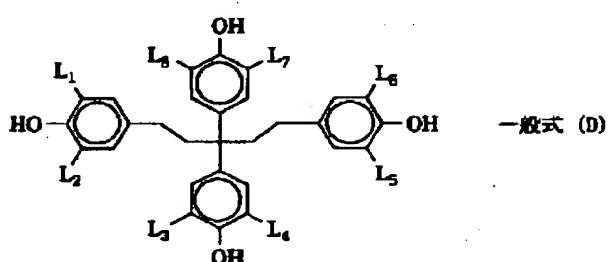
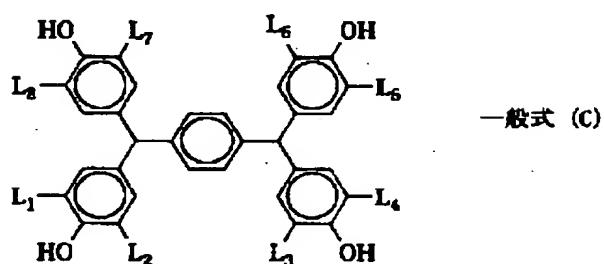
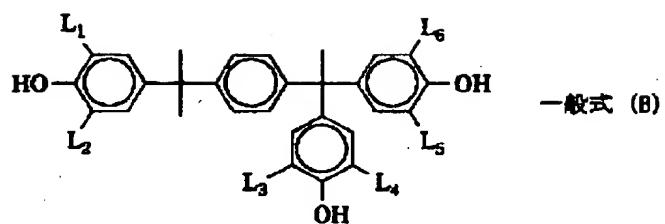
メラミン-ホルムアルデヒド誘導体である。このなかでは、N-アルコキシメチル誘導体が特に好ましい。

【0127】

また、低分子量又はオリゴマーシラノールは、ケイ素含有架橋剤として使用できる。これらの例は、ジメチル-及びジフェニル-シランジオール、並びに既に予備縮合され且つこれらの単位を含有するオリゴマーであり、例えば、E P - A 第0, 377, 155号に開示されたものを使用できる。アルコキシメチル基でポリ置換された芳香族化合物及び複素環化合物のなかでは、ヒドロキシル基に隣接する位置にアルコキシメチル基を有し、且つそのアルコキシメチル基のアルコキシ基が炭素数18以下の化合物を好ましい例として挙げることができ、特に好ましい例として、下記一般式 (B) ~ (E) の化合物を挙げることができる。

【0128】

【化25】



【0129】

式中 $L_1 \sim L_8$ は同じであっても異なっていてもよく、メトキシメチル、エトキシメチル等のように炭素数 18 以下のアルコキシ基で置換された、アルコキシメチル基を示す。これらは架橋効率が高く、耐刷性を向上させることができる点で好ましい。上記の熱により架橋する化合物は、1種類のみで使用してもよいし、2種類以上を組み合わせて使用してもよい。本発明に使用される酸架橋性化合物は

、平版印刷版材料の全固形分中、5～80重量%、好ましくは10～75重量%、特に好ましくは20～70重量%の添加量で用いられる。酸架橋性化合物の添加量が5重量%未満であると得られる平版印刷版材料の感光層の耐久性が悪化し、また、80重量%を越えると保存時の安定性の点で好ましくない。

【0130】

(4)に使用するアルカリ可溶バインダーは先に述べたキノンジアジドを用いたポジ型PS版で使用した材料と同じものを使用することができる。熱分解性でありかつ分解しない状態では該アルカリ可溶性バインダーの溶解性を実質的に低下させる物質としては、種々のオニウム塩、キノンジアジド化合物類等が、アルカリ可溶性バインダーの溶解性を低下させることに優れており、好適に用いられる。オニウム塩としてはジアゾニウム塩、アンモニウム塩、ホスホニウム塩、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、セレノニウム塩、アルソニウム塩等を挙げることができる。

【0131】

本発明において用いられるオニウム塩として、好適なものとしては、例えば、S. I. Schlesinger, Photogr. Sci. Eng., 18, 387 (1974)、T. S. Bal et al., Polymer, 21, 423 (1980)、特開平5-158230号公報等に記載のジアゾニウム塩、米国特許第4, 069, 055号、同4, 069, 056号、特開平3-140140号等に記載のアンモニウム塩、D. C. Necker et al., Macromolecules, 17, 2468 (1984)、C. S. Wen et al., Teh, Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p 478, Tokyo, Oct (1988)、米国特許第4, 069, 055号、同4, 069, 056号等に記載のホスホニウム塩、J. V. Crivello et al., Macromolecules, 10 (6), 1307 (1977)、Chem. & Eng. News, Nov. 28, p 31 (1988)、欧州特許第104, 143号、米国特許第339, 049号、同第410, 201号、特開平2-150848号、特開平2-296514号等に記載のヨードニウム塩、

【0132】

J.V.Crivello et al., Polymer J. 17, 73(1985)、J.V.Crivello et al., J.Org. Chem., 43,3055(1978)、W.R.Watt et al., J.Polymer Sci., Polymer Chem.Ed., 22, 1789(1984)、J.V.Crivello et al., Polymer Bull., 14,279(1985)、J.V.Crivello et al., Macromolecules, 14(5), 1141(1981)、J.V.Crivello et al., J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17,2877(1979)、欧洲特許第370,693号、米国特許第3,902,114号、欧洲特許第233,567号、同297,443号、同297,442号、米国特許第4,933,377号、同410,201号、同339,049号、同4,760,013号、同4,734,444号、同2,833,827号、德国特許第2,904,626号、同3,604,580号、同3,604,581号等に記載のスルホニウム塩、J.V.Crivello et al., Macromolecules, 10(6), 1307(1977)、J.V.Crivello et al., J.Polymer Sci., Polymer Chem. Ed., 17,1047(1979)等に記載のセレノニウム塩、C.S.Wen et al., Tech. Proc. Conf. Rad. Curing ASIA, p478, Tokyo, Oct(1988)等に記載のアルソニウム塩等が挙げられる。

【0133】

本発明においては、これらのうち特にジアゾニウム塩が好ましい。また、特に好適なジアゾニウム塩としては、特開平5-158230号公報に記載のものが挙げられる。好適なキノンジアジド化合物類としては、o-キノンジアジド化合物を挙げることができる。

【0134】

本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物は、少なくとも1個のo-キノンジアジド基を有する化合物で、熱分解によりアルカリ可溶性を増すものであり、種々の構造の化合物を用いることができる。つまり、o-キノンジアジドは熱分解によりアルカリ可溶性バインダーの溶解抑制能を失うことと、o-キノンジアジド自身がアルカリ可溶性の物質に変化することの両方の効果により、感材系の溶解性を助ける。本発明に用いられるo-キノンジアジド化合物としては、例えば、J.コーパー著「ライトーセンシティブ・システムズ」(John Wiley & Sons. Inc.)第339~352頁に記載の化合物が使用できるが、特に種々の芳香族ポリヒドロキシ化合物あるいは芳香族アミノ化合物と反応させたo-キノン

ジアジドのスルホン酸エステルまたはスルホン酸アミドが好適である。また、特公昭43-28403号公報に記載されているようなベンゾキノン-(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとピロガロールーアセトン樹脂とのエステル、米国特許第3,046,120号および同第3,188,210号等に記載されているベンゾキノン-(1, 2)-ジアジドスルホン酸クロライドまたはナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-5-スルホン酸クロライドとフェノールーホルムアルデヒド樹脂とのエステルも好適に使用される。

【0135】

さらにナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとフェノールーホルムアルデヒド樹脂あるいはクレゾールーホルムアルデヒド樹脂とのエステル、ナフトキノン-(1, 2)-ジアジド-4-スルホン酸クロライドとピロガロールーアセトン樹脂とのエステルも同様に好適に使用される。その他の有用なo-キノンジアジド化合物としては、数多くの特許関連の文献に報告があり知られている。例えば、特開昭47-5303号、特開昭48-63802号、特開昭48-63803号、特開昭48-96575号、特開昭49-38701号、特開昭48-13354号、特公昭41-1222号、特公昭45-9610号、特公昭49-17481号、米国特許第2,797,213号、同第3,454,400号、同第3,554,323号、同第3,573,917号、同第3,674,495号、同第3,785,825号、英国特許第1,277,602号、同第1,251,345号、同第1,267,005号、同第1,329,888号、同第1,330,932号、ドイツ特許第854,890号等の各文献(明細書)中に記載されているものを挙げることができる。

【0136】

本発明で使用されるo-キノンジアジド化合物の添加量は、好ましくは平版印刷版材料の全固形分に対して1~50重量%、さらに好ましくは5~30重量%、特に好ましくは10~30重量%の範囲である。これらの化合物は単独で使用することができるが、数種の混合物として使用してもよい。o-キノンジアジド化合物の添加量が1重量%未満であると画像の記録性が悪化し、一方、50重量%を超えると画像部の耐久性が劣化したり感度が低下したりする。

【0137】

オニウム塩の対イオンとしては、四フッ化ホウ酸、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸、5-ニトロ-0-トルエンスルホン酸、5-スルホサリチル酸、2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸、2, 4, 6-トリメチルベンゼンスルホン酸、2-ニトロベンゼンスルホン酸、3-クロロベンゼンスルホン酸、3-ブロモベンゼンスルホン酸、2-フルオロカプリルナフタレンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、1-ナフトール-5-スルホン酸、2-メトキシ-4-ヒドロキシ-5-ベンゾイルベンゼンスルホン酸、およびパラトルエンスルホン酸等を挙げることができる。これらの中でも特に、六フッ化リン酸、トリイソプロピルナフタレンスルホン酸や2, 5-ジメチルベンゼンスルホン酸の如きアルキル芳香族スルホン酸が好適である。o-キノンジアジド化合物以外の上記化合物の添加量は、好ましくは平版印刷版材料の全固形分に対して1~50重量%、さらに好ましくは5~30重量%、特に好ましくは10~30重量%の範囲である。

【0138】

(5)に使用される素材の具体例としては、先に光重合系の例としてあげたものをあげる事がことができる。光重合開始剤の多くは、熱ラジカル発生剤としても有用である。また、アゾビス化合物（アゾビスイソブチロニトリル）やジアゾニウム化合物等も熱重合開始剤として使用できる。付加重合可能な化合物群も共通である。また、光熱変換剤は露光光源の光を吸収しうるものであればいかなる物質でもかまないので、光重合系で例示した色素群はすべて適用可能である。但し、実用的に使用されるヒートモード露光用の高出力レーザ光源は750nm以上の（近）赤外光源が主として、もちられるのが実状であるので、光熱変換剤として現在最も有用なのは、（近）赤外光を吸収しうる化合物である。IR吸収剤としては様々なものが入手可能であるが、最も好ましく用いられるのは、ヘプタメチンシアニン染料や、フタロシアニン類、カーボンブラック等である。

【0139】

その他本発明の組成物中には、画像のインキ着肉性を向上させるための、疎水基を有する各種樹脂、例えばオクチルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、t-ブチルフェノール・ホルムアルデヒド樹脂、t-アブチルフェノール・ベンズアル

デヒド樹脂、ロジン変性ノボラック樹脂、及びこれら変性ノボラック樹脂の。-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル等；塗膜の可撓性を改良するための可塑剤、例えばフタル酸ジブチル、フタル酸ジオクチル、ブチルグリコレート、リン酸トリクレジル、アジピン酸ジオクチル等、種々の目的に応じて各種添加剤を加えることができる。これらの添加量は組成物全重量に対して、0.01～30重量%の範囲が好ましい。

【0140】

更にこれらの組成物中には、皮膜の耐摩耗性を更に向上させるための公知の樹脂を添加できる。これらの樹脂としては、例えばポリビニルアセタール樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、塩化ビニル樹脂、ナイロン、ポリエステル樹脂、アクリル樹脂等があり、単独または混合して使用することができる。添加量は組成物全重量に対して、2～40重量%の範囲が好ましい。

【0141】

また、本発明における感光性樹脂組成物中には、現像のラチチュードを広げるために、特開昭62-251740号公報や、特開平4-68355号公報に記載されているような非イオン性界面活性剤、特開昭59-121044号公報、特開平4-13149号公報に記載されているような両性界面活性剤を添加することができる。非イオン性界面活性剤の具体例としては、ソルビタントリステアレート、ソルビタンモノパルミテート、ソルビタントリオレート、ステアリン酸モノグリセリド、ポリオキシエチレンソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテルなどが挙げられ、両性界面活性剤の具体例としては、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、アルキルポリアミノエチルグリシン塩酸塩、アモーゲンK（商品名、第一工業製薬（株）製、N-テトラデシル-N, N-ベタイン型）、2-アルキル-N-カルボキシエチル-N-ヒドロキシエチルイミダゾリニウムベタイン、レボン15（商品名、三洋化成（株）製、アルキルイミダゾリン系）などが挙げられる。上記非イオン性界面活性剤、両性界面活性剤の感光性樹脂組成物中に占める割合は0.05～1.5重量%が好ましく、より好ましくは、0.1～5重量%である。

【0142】

塗布面質の向上；本発明における感光性樹脂組成物中には、塗布面質を向上するための界面活性剤、例えば、特開昭62-170950号公報に記載されているようなフッ素系界面活性剤を添加することができる。好ましい添加量は、全感光性樹脂組成物の0.001～1.0重量%であり、更に好ましくは0.005～0.5重量%である。

【0143】

また本発明における感光性樹脂組成物中には黄色系染料、好ましくは417nmの吸光度が436nmの吸光度の70%以上ある黄色系染料を添加することができる。

【0144】

本発明のフッ素系ポリマーを含んだ感光性樹脂組成物から平版印刷版用感光材料を得る場合には、まずそれが適当な支持体上に画像形成層として設けられる。本発明のフッ素系ポリマーを含んだ感光性樹脂組成物は、下記の有機溶剤の単独あるいは混合したものに溶解または分散され、支持体に塗布され乾燥される。有機溶剤としては、公知慣用のものがいずれも使用できるが、沸点40℃～200℃、特に60℃～160℃の範囲のものが、乾燥の際ににおける有利さから選択される。勿論、本発明の界面活性剤が溶解するものを選択するのが良い。

【0145】

有機溶剤としては、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、n-またはイソープロピルアルコール、n-またはイソーブチルアルコール、ジアセトンアルコール等のアルコール類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルプロピルケトン、メチルブチルケトン、メチルアミルケトン、メチルヘキシルケトン、ジエチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、アセチルアセトン等のケトン類、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン、メトキシベンゼン等の炭化水素類、エチルアセテート、n-またはイソープロピルアセテート、n-またはイソーブチルアセテート、エチルブチルアセテート、ヘキシリアセテート等の酢酸エステル類、メチレンジクロライド、エチレンジクロライド、モノクロルベンゼン等のハロゲン化物、イソプロピルエーテル、n-ブチルエーテル、ジオキサン、ジメチルジオキサン、テトラヒドロフラン等のエーテル類、

【0146】

エチレングリコール、メチルセロソルブ、メチルセロソルブアセテート、エチルセロソルブ、ジエチルセロソルブ、セロソルブアセテート、ブチルセロソルブ、ブチルセロソルブアセテート、メトキシメトキシエタノール、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコール、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノブチルエーテル、3-メチル-3-メトキシブタノール等の多価アルコールとその誘導体、ジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミド等の特殊溶剤などが単独あるいは混合して好適に使用される。そして、塗布する組成物中の固形分の濃度は、2~50重量%とするのが適當である。

【0147】

本発明の組成物の塗布方法としては、例えばロールコーティング、ディップコーティング、エアナイフコーティング、グラビアコーティング、グラビアオフセットコーティング、ホッパーコーティング、ブレードコーティング、ワイヤドクターコーティング、スプレーコーティング等の方法が用いられ、乾燥後の重量にして0.3~4.0g/m²が好ましい。塗布量が小さくなるにつれて画像を得るために露光量は小さくて済むが、膜強度は低下する。塗布量が大きくなるにつれ、露光量を必要とするが感光膜は強くなり、例えば、印刷版として用いた場合、印刷可能枚数の高い（高耐刷の）印刷版が得られる。

【0148】

支持体上に塗布された感光性樹脂組成物の乾燥は、通常加熱された空気によって行われる。加熱は30℃~200℃特に、40℃~140℃の範囲が好適である。乾燥の温度は乾燥中一定に保たれる方法だけでなく段階的に上昇させる方法も実施し得る。また、乾燥風は除湿することによって好結果が得られる場合もある。加熱された空気は、塗布面に対し0.1m/秒~30m/秒、特に0.5m/秒~20m/秒の割合で供給するのが好適である。

【0149】

マット層；上記のようにして設けられた感光層の表面には、真空焼き枠を用いた密着露光の際の真空引きの時間を短縮し、且つ焼きボケを防ぐため、マット層を設けることが好ましい。具体的には、特開昭50-125805号、特公昭57-6582号、同61-28986号の各公報に記載されているようなマット層を設ける方法、特公昭62-62337号公報に記載されているような固体粉末を熱融着させる方法などが挙げられる。

【0150】

感光性平版印刷版等に使用される支持体は、寸度的に安定な板状物であり、これ迄印刷版の支持体として使用されたものが含まれ、好適に使用することができる。かかる支持体としては、紙、プラスチックス（例えばポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなど）がラミネートされた紙、例えばアルミニウム（アルミニウム合金も含む）、亜鉛、鉄、銅などのような金属の板、例えば二酢酸セルロース、三酢酸セルロース、プロピオン酸セルロース、酪酸セルロース、酢酸セルロース、硝酸セルロース、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、ポリスチレン、ポリプロピレン、ポリカーボネート、ポリビニルアセタールなどのようなプラスチックスのフィルム、上記のような金属がラミネートもしくは蒸着された紙もしくはプラスチックフィルムなどが含まれるが、特にアルミニウム板が好ましい。アルミニウム板には純アルミニウム板及びアルミニウム合金板が含まれる。アルミニウム合金としては種々のものが使用でき、例えばケイ素、銅、マンガン、マグネシウム、クロム、亜鉛、鉛、ビスマス、ニッケルなどの金属とアルミニウムの合金が用いられる。これらの組成物は、いくらかの鉄およびチタンに加えてその他無視し得る程度の量の不純物をも含むものである。

【0151】

支持体は、必要に応じて表面処理される。例えば感光性平版印刷版の場合には、支持体の表面に、親水化処理が施される。また金属、特にアルミニウムの表面を有する支持体の場合には、砂目立て処理、ケイ酸ソーダ、弗化ジルコニウム酸カリウム、リン酸塩等の水溶液への浸漬処理、あるいは陽極酸化処理などの表面処理がなされていることが好ましい。また、米国特許第2,714,066号明

細書に記載されているように、砂目立てしたのちケイ酸ナトリウム水溶液に浸漬処理したアルミニウム板、米国特許第3, 181, 461号明細書に記載されているようにアルミニウム板を陽極酸化処理を行った後にアルカリ金属ケイ酸塩の水溶液に浸漬処理したものも好適に使用される。上記陽極酸化処理は、例えば、リン酸、クロム酸、硫酸、ホウ酸等の無機酸、若しくはシュウ酸、スルファミン酸等の有機酸またはこれらの塩の水溶液又は非水溶液の単独又は二種以上を組み合わせた電解液中でアルミニウム板を陽極として電流を流すことにより実施される。

【0152】

また、米国特許第3, 658, 662号明細書に記載されているようなシリケート電着も有効である。これらの親水化処理は、支持体の表面を親水性とする為に施される以外に、その上に設けられる感光性樹脂組成物との有害な反応を防ぐ為や、感光層との密着性を向上させる為に施されるものである。アルミニウム板を砂目立てするに先立って、必要に応じて表面の圧延油を除去すること及び清浄なアルミニウム面を表出させるためにその表面の前処理を施しても良い。前者のためには、トリクレン等の溶剤、界面活性剤等が用いられている。又後者のためには水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ・エッティング剤を用いる方法が広く行われている。

【0153】

砂目立て方法としては、機械的、化学的および電気化学的な方法のいずれの方法も有効である。機械的方法としては、ボール研磨法、プラスト研磨法、軽石のような研磨剤の水分散スラリーをナイロンブラシで擦りつけるブラシ研磨法などがあり、化学的方法としては、特開昭54-31187号公報に記載されているような鉛酸のアルミニウム塩の飽和水溶液に浸漬する方法が適しており、電気化学的方法としては塩酸、硝酸またはこれらの組合せのような酸性電解液中で交流電解する方法が好ましい。このような粗面化方法の内、特に特開昭55-137993号公報に記載されているような機械的粗面化と電気化学的粗面化を組合せた粗面化方法は、感脂性画像の支持体への接着力が強いので好ましい。上記の如き方法による砂目立ては、アルミニウム板の表面の中心線表面粗さ（Ra）が0

3~1.0 μmとなるような範囲で施されることが好ましい。このようにして砂目立てされたアルミニウム板は必要に応じて水洗および化学的にエッティングされる。

【0154】

エッティング処理液は、通常アルミニウムを溶解する塩基あるいは酸の水溶液より選ばれる。この場合、エッティングされた表面に、エッティング液成分から誘導されるアルミニウムと異なる被膜が形成されないのでなければならない。好ましいエッティング剤を例示すれば、塩基性物質としては水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸三ナトリウム、リン酸二ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸二カリウム等；酸性物質としては硫酸、過硫酸、リン酸、塩酸及びその塩等であるが、アルミニウムよりイオン化傾向の低い金属例えば亜鉛、クロム、コバルト、ニッケル、銅等の塩はエッティング表面に不必要的被膜を形成するから好ましくない。これ等のエッティング剤は、使用濃度、温度の設定において、使用するアルミニウムあるいは合金の溶解速度が浸漬時間1分あたり0.3グラムから40g/m²になる様に行なわれるのが最も好ましいが、これを上回るあるいは下回るものであっても差支えない。

【0155】

エッティングは上記エッティング液にアルミニウム板を浸漬したり、該アルミニウム板にエッティング液を塗布すること等により行われ、エッティング量が0.5~10g/m²の範囲となるように処理されることが好ましい。上記エッティング剤としては、そのエッティング速度が早いという特長から塩基の水溶液を使用することが望ましい。この場合、スマットが生成するので、通常デスマット処理される。デスマット処理に使用される酸は、硝酸、硫酸、リン酸、クロム酸、フッ酸、ホウフッ化水素酸等が用いられる。エッティング処理されたアルミニウム板は、必要により水洗及び陽極酸化される。陽極酸化は、この分野で従来より行なわれている方法で行なうことができる。具体的には、硫酸、リン酸、クロム酸、シュウ酸、スルファミン酸、ベンゼンスルホン酸等あるいはそれらの二種類以上を組み合せた水溶液又は非水溶液中でアルミニウムに直流または交流の電流を流すと、アルミニウム支持体表面に陽極酸化被膜を形成させることができる。

【0156】

陽極酸化の処理条件は使用される電解液によって種々変化するので一般には決定され得ないが一般的には電解液の濃度が1~80重量%、液温5~70℃、電流密度0.5~60アンペア/dm²、電圧1~100V、電解時間30秒~50分の範囲が適当である。これらの陽極酸化処理の内でも、とくに英國特許第1, 412, 768号明細書に記載されている硫酸中で高電流密度で陽極酸化する方法および米国特許第3, 511, 661号明細書に記載されているリン酸を電解浴として陽極酸化する方法が好ましい。上記のように粗面化され、さらに陽極酸化されたアルミニウム板は、必要に応じて親水化処理しても良く、その好ましい例としては米国特許第2, 714, 066号及び同第3, 181, 461号に開示されているようなアルカリ金属シリケート、例えばケイ酸ナトリウム水溶液または特公昭36-22063号公報に開示されている弗化ジルコニウム酸カリウムおよび米国特許第4, 153, 461号明細書に開示されているようなポリビニルホスホン酸で処理する方法がある。

【0157】

有機下塗層；本発明の感光性平版印刷版には感光層を塗設する前に有機下塗層を設けることが非画像部の感光層残りを減らす上で好ましい。かかる有機下塗層に用いられる有機化合物としては例えば、カルボキシメチルセルロース、デキストリン、アラビアガム、2-アミノエチルホスホン酸などのアミノ基を有するホスホン酸類、置換基を有してもよいフェニルホスホン酸、ナフチルホスホン酸、アルキルホスホン酸、グリセロホスホン酸、メチレンジホスホン酸およびエチレンジホスホン酸などの有機ホスホン酸、置換基を有してもよいフェニルリン酸、ナフチルリン酸、アルキルリン酸およびグリセロリン酸などの有機リン酸、置換基を有してもよいフェニルホスフィン酸、ナフチルホスフィン酸、アルキルホスフィン酸およびグリセロホスフィン酸などの有機ホスフィン酸、グリシンやβ-アラニンなどのアミノ酸類、およびトリエタノールアミンの塩酸塩などのヒドロキシル基を有するアミンの塩酸塩などから選ばれるが、二種以上混合して用いてもよい。

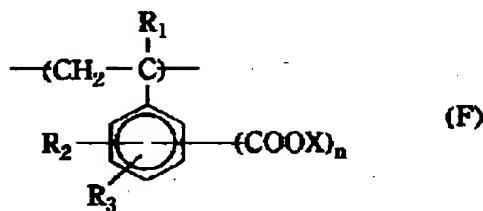
【0158】

その他ポリ(p-ビニル安息香酸)など下記一般式(F)で示される構造単位を分子中に有する高分子化合物群の中から選ばれる少なくとも1種の化合物を用いることができる。

【0159】

【化26】

一般式(F)



【0160】

前記一般式(F)において、R₁は水素原子、ハロゲン原子またはアルキル基を表すが、好ましくは、水素原子、塩素原子、または炭素数1～4個のアルキル基を表す。特に好ましくは水素原子またはメチル基を表す。R₂とR₃は各々独立して、水素原子、水酸基、ハロゲン原子、アルキル基、置換アルキル基、芳香族基、置換芳香族基、-OR₄、-COOR₅、-CONHR₆、-COR₇もしくは-CNを表すか、またはR₂とR₃が結合して環を形成しても良い。ここでR₄～R₇は各々アルキル基または芳香族基を表す。より好ましいR₂とR₃は、各々独立して、水素原子、水酸基、塩素原子、炭素数1～4個のアルキル基、フェニル基、-OR₄、-COOR₅、-CONHR₆、-COR₇、-CNであり、ここでR₄～R₇は炭素数1～4個のアルキル基またはフェニル基である。特に好ましいR₂とR₃は、各々独立して、水素原子、水酸基、メチル基またはメトキシ基である。

【0161】

Xは水素原子、金属原子、N(R₈)(R₉)(R₁₀)(R₁₁)を表し、ここで、R₈～R₁₁は、各々独立して、水素原子、アルキル基、置換アルキル基、芳香族基、置換芳香族基を表すか、またはR₈とR₉が結合して環を形成しても良い。より好ましいXは、水素原子、一価の金属原子、N(R₈)(R₉)(R₁₀)(R₁₁)であり、ここで、R₈～R₁₁は、各々独立して、水素原子、炭素数1～4個

のアルキル基またはフェニル基である。特に好ましいXは、水素原子、ナトリウム、カリウムまたはN (R8) (R9) (R10) (R11) を表し、ここで、R8～R11は、各々独立して、水素原子、メチル基、エチル基を表す。nは1～3の整数を表すが、好ましくは1または2を表し、より好ましくは1を表す。

【0162】

この有機下塗層は次のような方法で設けることができる。即ち、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液をアルミニウム板上に塗布、乾燥して設ける方法と、水またはメタノール、エタノール、メチルエチルケトンなどの有機溶剤もしくはそれらの混合溶剤に上記の有機化合物を溶解させた溶液に、アルミニウム板を浸漬して上記有機化合物を吸着させ、かかる後、水などによって洗浄、乾燥して有機下塗層を設ける方法である。前者の方法では、上記の有機化合物の0.005～10重量%の濃度の溶液を種々の方法で塗布できる。例えば、バーコーター塗布、回転塗布、スプレー塗布、カーテン塗布などいずれの方法を用いてもよい。また、後者の方法では、溶液の濃度は0.01～20重量%、好ましくは0.05～5重量%であり、浸漬温度は20～90°C、好ましくは25～50°Cであり、浸漬時間は0.1秒～20分、好ましくは2秒～1分である。

【0163】

これに用いる溶液は、アンモニア、トリエチルアミン、水酸化カリウムなどの塩基性物質や、塩酸、リン酸などの酸性物質によりpHを調節し、pH 1～12の範囲で使用することもできる。また、感光性平版印刷版の調子再現性改良のために黄色染料を添加することもできる。さらにこの溶液には、下記一般式(a)で示される化合物を添加することもできる。

一般式(a)



但し、R1は置換基を有してもよい炭素数14以下のアリーレン基を表し、m, nは独立して1から3の整数を表す。上記一般式(a)で示される化合物の具体的な例として、3-ヒドロキシ安息香酸、4-ヒドロキシ安息香酸、サリチル酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、2-ヒ

ドロキシ-3-ナフトエ酸、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、10-ヒドロキシ-9-アントラセンカルボン酸などが挙げられる。有機下塗層の乾燥後の被覆量は、 $1 \sim 100 \text{ mg/m}^2$ が適当であり、好ましくは $2 \sim 70 \text{ mg/m}^2$ である。上記の被覆量が 2 mg/m^2 より少ないと十分な耐刷性能が得られない。また、 100 mg/m^2 より大きくても同様である。

【0164】

バックコート；支持体の裏面には、必要に応じてバックコートが設けられる。かかるバックコートとしては特開平5-45885号公報記載の有機高分子化合物および特開平6-35174号公報記載の有機または無機金属化合物を加水分解および重縮合させて得られる金属酸化物からなる被覆層が好ましく用いられる。これらの被覆層のうち、 $\text{Si(OCH}_3)_4$ 、 $\text{Si(OC}_2\text{H}_5)_4$ 、 $\text{Si(OC}_3\text{H}_7)_4$ 、 $\text{Si(OC}_4\text{H}_9)_4$ などのケイ素のアルコキシ化合物が安価で入手し易く、それから得られる金属酸化物の被覆層が耐現像液に優れており特に好ましい。

【0165】

上記のようにして作成された平版印刷版は、通常、像露光、現像処理を施される。像露光に用いられる活性光線の光源としては、例えば、水銀灯、メタルハライドランプ、キセノンランプ、ケミカルランプ、カーボンアーク灯等がある。放射線としては、電子線、X線、イオンビーム、遠赤外線などがある。またg線、i線、Deep-UV光、高密度エネルギービーム（レーザービーム）も使用される。レーザービームとしてはヘリウム・ネオンレーザー、アルゴンレーザー、クリプトンレーザー、ヘリウム・カドミウムレーザー、KrFエキシマレーザー等が挙げられる。またレーザー直描型印刷版においては近赤外から赤外領域に発光波長を持つ光源が好ましく、固体レーザ、半導体レーザが特に好ましい。

【0166】

本発明の感光性樹脂組成物を用いる平版印刷版の現像液として好ましいものは、（a）非還元糖から選ばれる少なくとも一種の糖類および（b）少なくとも一種の塩基を含有し、pHが9.0～13.5の範囲にある現像液である。以下この現像液について詳しく説明する。なお、本明細書中において、特にことわりのない限り、現像液とは現像開始液（狭義の現像液）と現像補充液とを意味する。

【0167】

この現像液は、その主成分が、非還元糖から選ばれる少なくとも一つの化合物と、少なくとも一種の塩基からなり、液のpHが9.0~13.5の範囲であることが好ましい。かかる非還元糖とは、遊離のアルデヒド基やケトン基を持たず、還元性を示さない糖類であり、還元基同士の結合したトレハロース型少糖類、糖類の還元基と非糖類が結合した配糖体および糖類に水素添加して還元した糖アルコールに分類され、何れも好適に用いられる。トレハロース型少糖類には、サッカロースやトレハロースがあり、配糖体としては、アルキル配糖体、フェノール配糖体、カラシ油配糖体などが挙げられる。また糖アルコールとしてはD, L-アラビット、リビット、キシリット、D, L-ソルビット、D, L-マンニット、D, L-イジット、D, L-タリット、ズリシットおよびアロズルシットなどが挙げられる。更に二糖類の水素添加で得られるマルチトールおよびオリゴ糖の水素添加で得られる還元体（還元水あめ）が好適に用いられる。これらの中で特に好ましい非還元糖は糖アルコールとサッカロースであり、特にD-ソルビット、サッカロース、還元水あめが適度なpH領域に緩衝作用があることと、低価格であることで好ましい。

【0168】

これらの非還元糖は、単独もしくは二種以上を組み合わせて使用でき、それらの現像液中に占める割合は0.1~30重量%が好ましく、更に好ましくは、1~20重量%である。この範囲以下では十分な緩衝作用が得られず、またこの範囲以上の濃度では、高濃縮化し難く、また原価アップの問題が出てくる。尚、還元糖を塩基と組み合わせて使用した場合、経時的に褐色に変色し、pHも徐々に下がり、よって現像性が低下するという問題点がある。

【0169】

非還元糖に組み合わせる塩基としては従来より知られているアルカリ剤が使用できる。例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化リチウム、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、リン酸三アンモニウム、リン酸二ナトリウム、リン酸二カリウム、リン酸二アンモニウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム、炭酸アンモニウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素カリウム、炭酸水素アンモニ

ウム、ホウ酸ナトリウム、ホウ酸カリウム、ホウ酸アンモニウムなどの無機アルカリ剤が挙げられる。また、モノメチルアミン、ジメチルアミン、トリメチルアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、モノイソプロピルアミン、ジイソプロピルアミン、トリイソプロピルアミン、n-ブチルアミン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノイソブロパノールアミン、ジイソブロパノールアミン、エチレンイミン、エチレンジアミン、ピリジンなどの有機アルカリ剤も用いられる。

【0170】

これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせて用いられる。これらの中で好ましいのは水酸化ナトリウム、水酸化カリウムである、その理由は、非還元糖に対するこれらの量を調整することにより広いpH領域でpH調整が可能となるためである。また、リン酸三ナトリウム、リン酸三カリウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウムなどもそれ自身に緩衝作用があるので好ましい。これらのアルカリ剤は現像液のpHを9.0~13.5の範囲になるように添加され、その添加量は所望のpH、非還元糖の種類と添加量によって決められるが、より好ましいpH範囲は10.0~13.2である。

【0171】

現像液には更に、糖類以外の弱酸と強塩基からなるアルカリ性緩衝液が併用できる。かかる緩衝液として用いられる弱酸としては、解離定数(pK_a)が10.0~13.2のものが好ましい。このような弱酸としては、Pergamon Press社発行のIONISATION CONSTANTS OF ORGANIC ACIDS IN AQUEOUS SOLUTIONなどに記載されているものから選ばれ、例えば2,2,3,3-テトラフルオロプロパンオール-1(pK_a 12.74)、トリフルオロエタノール(同12.37)、トリクロロエタノール(同12.24)などのアルコール類、ピリジン-2-アルデヒド(同12.68)、ピリジン-4-アルデヒド(同12.05)などのアルデヒド類、サリチル酸(同13.0)、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸(同12.84)、カテコール(同12.6)、没食子酸(同12.4)、スルホサリチル酸(同11.7)、3,4-ジヒドロキシスルホン酸(同12.2)、3,4-ジヒドロキシ安息香酸(同11.94)、1,2,4-トリヒドロキシベ

ンゼン（同11.82）、ハイドロキノン（同11.56）、ピロガロール（同11.34）、o-クレゾール（同10.33）、レゾルシノール（同11.27）、p-クレゾール（同10.27）、m-クレゾール（同10.09）などのフェノール性水酸基を有する化合物、

【0172】

2-ブタノンオキシム（同12.45）、アセトキシム（同12.42）、1,2-シクロヘプタンジオンジオキシム（同12.3）、2-ヒドロキシベンズアルデヒドオキシム（同12.10）、ジメチルグリオキシム（同11.9）、エタンジアミドジオキシム（同11.37）、アセトフェノンオキシム（同11.35）などのオキシム類、アデノシン（同12.56）、イノシン（同12.5）、グアニン（同12.3）、シトシン（同12.2）、ヒポキサンチン（同12.1）、キサンチン（同11.9）などの核酸関連物質、他に、ジエチルアミノメチルホスホン酸（同12.32）、1-アミノ-3,3,3-トリフルオロ安息香酸（同12.29）、イソプロピリデンジホスホン酸（同12.10）、1,1-エチリデンジホスホン酸（同11.54）、1,1-エチリデンジホスホン酸1-ヒドロキシ（同11.52）、ベンズイミダゾール（同12.86）、チオベンズアミド（同12.8）、ピコリンチオアミド（同12.55）、バルビツル酸（同12.5）などの弱酸が挙げられる。

【0173】

これらの弱酸の中で好ましいのは、スルホサリチル酸、サリチル酸である。これらの弱酸に組み合わせる塩基としては、水酸化ナトリウム、同アンモニウム、同カリウムおよび同リチウムが好適に用いられる。これらのアルカリ剤は単独もしくは二種以上を組み合わせて用いられる。上記の各種アルカリ剤は濃度および組み合わせによりpHを好ましい範囲内に調整して使用される。

【0174】

現像液には、現像性の促進や現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて種々界面活性剤や有機溶剤を添加できる。好ましい界面活性剤としては、アニオン系、カチオン系、ノニオン系および両性界面活性剤が挙げられる。

【0175】

界面活性剤の好ましい例としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル類、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレンアルキルエーテル類、グリセリン脂肪酸部分エステル類、ソルビタン脂肪酸部分エステル類、ペニタエリスリトール脂肪酸部分エステル類、プロピレングリコールモノ脂肪酸エステル類、ショ糖脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレンソルビトール脂肪酸部分エステル類、ポリエチレングリコール脂肪酸エステル類、ポリグリセリン脂肪酸部分エステル類、ポリオキシエチレン化ひまし油類、ポリオキシエチレングリセリン脂肪酸部分エステル類、脂肪酸ジエタノールアミド類、N,N-ビス-2-ヒドロキシアルキルアミン類、ポリオキシエチレンアルキルアミン、トリエタノールアミン脂肪酸エステル、トリアルキルアミンオキシドなどの非イオン性界面活性剤、

【0176】

脂肪酸塩類、アビエチン酸塩類、ヒドロキシアルカンスルホン酸塩類、アルカンスルホン酸塩類、ジアルキルスルホ琥珀酸エステル塩類、直鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、分岐鎖アルキルベンゼンスルホン酸塩類、アルキルナフタレンスルホン酸塩類、アルキルフェノキシポリオキシエチレンプロピルスルホン酸塩類、ポリオキシエチレンアルキルスルホフェニルエーテル塩類、N-メチル-N-オレイルタウリンナトリウム塩、N-アルキルスルホ琥珀酸モノアミド二ナトリウム塩、石油スルホン酸塩類、硫酸化牛脂油、脂肪酸アルキルエステルの硫酸エステル塩類、アルキル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸エステル塩類、脂肪酸モノグリセリド硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、ポリオキシエチレンスチリルフェニルエーテル硫酸エステル塩類、アルキルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩類、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル塩類、スチレン／無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、オレフィン／無水マレイン酸共重合物の部分鹼化物類、

【0177】

ナフタレンスルホン酸塩ホルマリン縮合物類などのアニオン界面活性剤、アルキルアミン塩類、テトラブチルアンモニウムプロミド等の第四級アンモニウム塩類、ポリオキシエチレンアルキルアミン塩類、ポリエチレンポリアミン誘導体などのカチオン性界面活性剤、カルボキシベタイン類、アミノカルボン酸類、スルホベタイン類、アミノ硫酸エステル類、イミダゾリン類などの両性界面活性剤が挙げられる。以上挙げた界面活性剤の中でポリオキシエチレンとあるものは、ポリオキシメチレン、ポリオキシプロピレン、ポリオキシブチレンなどのポリオキシアルキレンに読み替えることもでき、それらの界面活性剤もまた包含される。

【0178】

更に好ましい界面活性剤は分子内にパーフルオロアルキル基を含有するフッ素系の界面活性剤である。かかるフッ素系界面活性剤としては、パーフルオロアルキルカルボン酸塩、パーフルオロアルキルスルホン酸塩、パーフルオロアルキルリン酸エステルなどのアニオン型、パーフルオロアルキルベタインなどの両性型、パーフルオロアルキルトリメチルアンモニウム塩などのカチオン型およびパーフルオロアルキルアミンオキサイド、パーフルオロアルキルエチレンオキシド付加物、パーフルオロアルキル基および親水性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基、親水性基および親油性基含有オリゴマー、パーフルオロアルキル基および親油性基含有ウレタンなどの非イオン型が挙げられる。上記の界面活性剤は、単独もしくは2種以上を組み合わせて使用することができ、現像液中に0.001~10重量%、より好ましくは0.01~5重量%の範囲で添加される。

【0179】

現像液には、種々の現像安定化剤を用いることができる。それらの好ましい例として、特開平6-282079号公報記載の糖アルコールのポリエチレングリコール付加物、テトラブチルアンモニウムヒドロキシドなどのテトラアルキルアンモニウム塩、テトラブチルホスホニウムプロマイドなどのホスホニウム塩およびジフェニルヨードニウムクロライドなどのヨードニウム塩が好ましい例として挙げられる。更には、特開昭50-51324号公報記載のアニオン界面活性剤または両性界面活性剤、また特開昭55-95946号公報記載の水溶性カチオ

ニックポリマー、特開昭56-142528号公報に記載されている水溶性の両性高分子電解質を挙げることができる。

【0180】

更に、特開昭59-84241号公報のアルキレングリコールが付加された有機ホウ素化合物、特開昭60-111246号公報記載のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンブロック重合型の水溶性界面活性剤、特開昭60-129750号公報のポリオキシエチレン・ポリオキシプロピレンを置換したアルキレンジアミン化合物、特開昭61-215554号公報記載の重量平均分子量300以上のポリエチレングリコール、特開昭63-175858号公報のカチオン性基を有する含フッ素界面活性剤、特開平2-39157号公報の酸またはアルコールに4モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物と、水溶性ポリアルキレン化合物などが挙げられる。

【0181】

現像液には更に必要により有機溶剤が加えられる。かかる有機溶剤としては、水に対する溶解度が約10重量%以下のものが適しており、好ましくは5重量%以下のものから選ばれる。例えば、1-フェニルエタノール、2-フェニルエタノール、3-フェニル-1-プロパノール、4-フェニル-1-ブタノール、4-フェニル-2-ブタノール、2-フェニル-1-ブタノール、2-フェノキシエタノール、2-ベンジルオキシエタノール、o-メトキシベンジルアルコール、m-メトキシベンジルアルコール、p-メトキシベンジルアルコール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール、2-メチルシクロヘキサノール、3-メチルシクロヘキサノールおよび4-メチルシクロヘキサノール、N-フェニルエタノールアミンおよびN-フェニルジエタノールアミンなどを挙げることができる。有機溶剤の含有量は使用液の総重量に対して0.1~5重量%である。その使用量は界面活性剤の使用量と密接な関係があり、有機溶剤の量が増すにつれ、界面活性剤の量は増加させることができが好ましい。これは界面活性剤の量が少なく、有機溶剤の量を多く用いると有機溶剤が完全に溶解せず、従って、良好な現像性の確保が期待できなくなるからである。

【0182】

現像液には更に還元剤を加えることができる。これは印刷版の汚れを防止するものであり、特に感光性ジアゾニウム塩化合物を含むネガ型感光性平版印刷版を現像する際に有効である、好ましい有機還元剤としては、チオサリチル酸、ハイドロキノン、メトール、メトキシキノン、レゾルシン、2-メチルレゾルシンなどのフェノール化合物、フェニレンジアミン、フェニルヒドラジンなどのアミン化合物が挙げられる。更に好ましい無機の還元剤としては、亜硫酸、亜硫酸水素酸、亜リン酸、亜リン酸水素酸、亜リン酸二水素酸、チオ硫酸および亜ジチオン酸などの無機酸のナトリウム塩、カリウム塩、アンモニウム塩などを挙げることができる。これらの還元剤のうち汚れ防止効果が特に優れているのは亜硫酸塩である。これらの還元剤は使用時の現像液に対して好ましくは、0.05~5重量%の範囲で含有される。

【0183】

現像液には更に有機カルボン酸を加えることもできる。好ましい有機カルボン酸は炭素原子数6~20の脂肪族カルボン酸および芳香族カルボン酸である。脂肪族カルボン酸の具体的な例としては、カプロン酸、エナンチル酸、カブリル酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸およびステアリン酸などがあり、特に好ましいのは炭素数8~12のアルカン酸である。また炭素鎖中に二重結合を有する不飽和脂肪酸でも、枝分かれした炭素鎖のものでもよい。芳香族カルボン酸としてはベンゼン環、ナフタレン環、アントラセン環などにカルボキシル基が置換された化合物で、具体的には、o-クロロ安息香酸、p-クロロ安息香酸、o-ヒドロキシ安息香酸、p-ヒドロキシ安息香酸、o-アミノ安息香酸、p-アミノ安息香酸、2,4-ジヒドロシ安息香酸、2,5-ジヒドロキシ安息香酸、2,6-ジヒドロキシ安息香酸、2,3-ジヒドロキシ安息香酸、3,5-ジヒドロキシ安息香酸、没食子酸、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、3-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、1-ナフトエ酸、2-ナフトエ酸などがあるがヒドロキシナフトエ酸は特に有効である。

【0184】

上記脂肪族および芳香族カルボン酸は水溶性を高めるためにナトリウム塩やカリウム塩またはアンモニウム塩として用いるのが好ましい。本発明で用いる現像

液の有機カルボン酸の含有量は格別な制限はないが、0.1重量%より低いと効果が十分でなく、また10重量%以上ではそれ以上の効果の改善が計れないばかりか、別の添加剤を併用する時に溶解を妨げることがある。従って、好ましい添加量は使用時の現像液に対して0.1～10重量%であり、より好ましくは0.5～4重量%である。

【0185】

現像液には、更に必要に応じて、防腐剤、着色剤、増粘剤、消泡剤および硬水軟化剤などを含有させることもできる。硬水軟化剤としては例えば、ポリリン酸およびそのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、エチレンジアミンテトラ酢酸、ジエチレントリアミンペنتア酢酸、トリエチレンテトラミンヘキサ酢酸、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ酢酸、ニトリロトリ酢酸、1,2-ジアミノシクロヘキサンテトラ酢酸および1,3-ジアミノ-2-プロパノールテトラ酢酸などのアミノポリカルボン酸およびそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩、アミノトリ(メチレンホスホン酸)、エチレンジアミンテトラ(メチレンホスホン酸)、ジエチレントリアミンペント(メチレンホスホン酸)、トリエチレンテトラミンヘキサ(メチレンホスホン酸)、ヒドロキシエチルエチレンジアミントリ(メチレンホスホン酸)および1-ヒドロキシタエン-1,1-ジホスホン酸やそれらのナトリウム塩、カリウム塩およびアンモニウム塩を挙げることができる。

【0186】

このような硬水軟化剤はそのキレート化と使用される硬水の硬度および硬水の量によって最適値が変化するが、一般的な使用量を示せば、使用時の現像液に0.01～5重量%、より好ましくは0.01～0.5重量%の範囲である。この範囲より少ない添加量では所期の目的が十分に達成されず、添加量がこの範囲より多い場合は、色抜けなど、画像部への悪影響がでてくる。現像液の残余の成分は水である。現像液は、使用時よりも水の含有量を少なくした濃縮液としておき、使用時に水で希釀するようにしておくことが運搬上有利である。この場合の濃縮度は、各成分が分離や析出を起こさない程度が適當である。

【0187】

本発明の感光性樹脂組成物を用いる平版印刷版の現像液としてはまた、特開平6-282079号公報記載の現像液も使用できる。これは、 $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ (M はアルカリ金属を示す) のモル比が0.5~2.0の珪酸アルカリ金属塩と、水酸基を4以上有する糖アルコールに5モル以上のエチレンオキシドを付加して得られる水溶性エチレンオキシド付加化合物を含有する現像液である。糖アルコールは糖のアルデヒド基およびケトン基を還元してそれぞれ第一、第二アルコール基としたものに相当する多価アルコールである。糖アルコールの具体的な例としては、D, L-トレハロース、エリトロース、D, L-アラビット、リビット、キシリット、D, L-ソルビット、D, L-マンニット、D, L-イジット、D, L-タリット、ズルシット、アロズルシットなどであり、更に糖アルコールを縮合したジ、トリ、テトラ、ペンタおよびヘキサグリセリンなども挙げられる。上記水溶性エチレンオキシド付加化合物は上記糖アルコール1モルに対し5モル以上のエチレンオキシドを付加することにより得られる。さらにエチレンオキシド付加化合物には必要に応じてプロピレンオキシドを溶解性が許容できる範囲でブロック共重合させてもよい。これらのエチレンオキシド付加化合物は単独もしくは二種以上を組み合わせて用いてもよい。これらの水溶性エチレンオキシド付加化合物の添加量は現像液(使用液)に対して0.001~5重量%が適しており、より好ましくは0.001~2重量%である。

【0188】

この現像液にはさらに、現像性の促進や現像カスの分散および印刷版画像部の親インキ性を高める目的で必要に応じて、前述の種々の界面活性剤や有機溶剤を添加できる。

【0189】

かかる組成の現像液で現像処理されたPS版は水洗水、界面活性剤等を含有するリンス液、アラビアガムや澱粉誘導体等を主成分とするフィニッシャーや保護ガム液で後処理を施される。本発明のPS版の後処理にはこれらの処理を種々組み合わせて用いることができる。

【0190】

近年、型版・印刷業界では製版作業の合理化および標準化のため、PS版用の

自動現像機が広く用いられている。この自動現像機は、一般に現像部と後処理部からなり、P S版を搬送する装置と、各処理液槽およびスプレー装置からなり、露光済みのP S版を水平に搬送しながら、ポンプで汲み上げた各処理液をスプレーノズルから吹き付けて現像および後処理するものである。また、最近は処理液が満たされた処理液槽中に液中ガイドロールなどによってP S版を浸漬搬送させて現像処理する方法や、現像後一定量の少量の水洗水を版面に供給して水洗し、その廃水を現像液原液の希釀水として再利用する方法も知られている。

【0191】

このような自動処理においては、各処理液に処理量や稼動時間等に応じてそれぞれの補充液を補充しながら処理することができる。また、実質的に未使用の処理液で処理するいわゆる使い捨て処理方式も適用できる。このような処理によつて得られた平版印刷版はオフセット印刷機に掛けられ、多数枚の印刷に用いられる。

【0192】

【実施例】

以下本発明を実施例に基づいて更に説明する。ただし本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

【0193】

【実施例1～6、比較例1、2】

(下記実施例におけるパーセントは、他に指定のない限り、すべて重量%である。)

厚さ0.24mmのJ I S A 1050アルミニウム板を、平均粒径約2.1 μ mのパミストンと水の懸濁液をアルミニウム表面に供給しながら、以下に示す回転ナイロンブラシにより、ブラシグレイニング処理した。第1ブラシは毛長100mm、毛径0.95mm、植毛密度70本/cm²であり、第2ブラシは毛長80mm、毛径0.295mm、植毛密度670本/cm²であった。ブラシロールの回転はいずれも250rpmであった。ブラシグレイニングにひき続きよく水洗した後、10%水酸化ナトリウムに60℃で25秒間浸漬してエッチングし、さらに流水で水洗後20%硝酸で中和洗浄、水洗した。これらを、VA=12.7Vの条件下

で正弦波の交番波形電流を用いて、1%硝酸水溶液中で $160\text{クローン}/\text{dm}^2$ の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ、 $0.79\mu\text{m}$ (Ra表示)であった。引き続いて、1%水酸化ナトリウム水溶液に 40°C 、30秒間浸漬後、30%の硫酸水溶液中に浸漬し、 60°C で40秒間デスマット処理した後、20%硫酸水溶液中、電流密度 $2\text{A}/\text{dm}^2$ において $1.6\text{g}/\text{m}^2$ の酸化皮膜重量になるように直流で陽極酸化し、基板を調整した。

【0194】

このように処理された基板の表面に下記組成の下塗り液(A)を塗布し 80°C 、30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は $10\text{mg}/\text{m}^2$ であった。

下塗り液(A)

β -アラニン	0.10	g
メタノール	40	g
純 水	60	g

このようにして基板(I)を作製した。次にこの基板(I)の上に、次の第1表に示す感光液(組成物)をロッドコーティングで $12\text{ml}/\text{m}^2$ 塗設し、 100°C で1分間乾燥してポジ型感光性平版印刷版原版を得た。乾燥後の塗布量は $1.15\text{g}/\text{m}^2$ であった。さらに真空密着時間を短縮させるため、特公昭61-28986号公報記載のようにしてマット層を形成させた。

【0195】

【表1】

第1表

1, 2-ジアゾナフトキノン-5-スルホニルクロリドとピロガロールーアセトン樹脂とのエステル化物 (米国特許3, 635, 709号明細書の実施例1に記載されているもの) : 0. 8 g
クレゾールーホルムアルデヒドノボラック樹脂 (メタ、パラ比: 6:4、重量平均分子量8000) : 1. 5 g
フェノールーホルムアルデヒド樹脂 (重量平均分子量1. 5万) : 0. 3 g
ポリ[N-(p-アミノスルホニルフェニル)アクリルアミドコノルマルブチルアクリレート-コージエチレングリコールモノメチルエーテルメタクリレート] (各モノマーのモル比は順に40:40:20、重量平均分子量40, 000, 数平均分子量20, 000) : 0. 2 g
p-ノルマルオクチルフェノールーホルムアルデヒド樹脂 (米国特許第4, 123, 279号明細書に記載されているもの) : 0. 02 g
ナフトキノンジアジド-1, 2-ジアジド-4-スルホン酸クロライド : 0. 01 g
テトラヒドロ無水フタル酸 : 0. 02 g
ピロガロール : 0. 05 g
4-[p-N, N-ビス(エトキカルボニルメチル)アミノフェニル]-2, 6-ビス(トリクロロメチル)-s-トリアジン : 0. 07 g
ピクトリアビューアブル-B OH [保土ヶ谷化学(株) 製]の対アニオンを1-ナフタレンスルホン酸にえた染料 : 0. 045 g
フッ素系ポリマー (第2表参照) : 表2に記載
MEK/1-メトキシ-2-プロパンール : 15 g/10 g

【0196】

【表2】

第2表

	フッ素系ポリマー	フッ素化脂肪族側鎖	添加量
感材1 (本願)	P-1 大日本インキ化学工業(株)製 MEGAFAC F-178K	テロメリゼーション法で製造された C_8F_{17} 基を含有	0.99g
感材2 (本願)	P-2 大日本インキ化学工業(株)製 MEGAFAC F-470	テロメリゼーション法で製造された C_8F_{17} 基を含有	0.3g
感材3 (本願)	P-3 大日本インキ化学工業(株)製 MEGAFAC F-473	テロメリゼーション法で製造された C_8F_{17} 基を含有	0.3g
感材4 (本願)	P-4 大日本インキ化学工業(株)製 MEGAFAC F-475	テロメリゼーション法で製造された C_8F_{17} 基を含有	0.3g
感材5 (本願)	P-5 大日本インキ化学工業(株)製 MEGAFAC F-476	テロメリゼーション法で製造された C_8F_{17} 基を含有	0.3g
感材6 (本願)	P-6 大日本インキ化学工業(株)製 MEGAFAC F-472	テロメリゼーション法で製造された C_8F_{13} 基を含有	0.3g
感材R1 (比較)	大日本インキ化学工業(株)製 MEGAFAC F-177	電解フッ素化法で製造された C_8F_{17} 基を含有	0.3g
感材R2 (比較)	添加せず	—	—

【0197】

この様にして作製した感光性印刷版に関し、感光層塗布面の面状を目視で観察した。結果を第3表に示す。

【0198】

【表3】

第3表

	感材	面状
実施例1	感材1	1平方メートルあたり5個以下のピンホールを認めた。
実施例2	感材2	1平方メートルあたり5個以下のピンホールを認めた。
実施例3	感材3	1平方メートルあたり5個以下のピンホールを認めた。
実施例4	感材4	1平方メートルあたり5個~10個のピンホールを認めた。
実施例5	感材5	1平方メートルあたり5個以下のピンホールを認めた。
実施例6	感材6	1平方メートルあたり5個以下のピンホールを認めた。
比較例1	感材R1	1平方メートルあたり20個以上のピンホールを認めた。
比較例2	感材R2	全面まだらで不均一な膜となった

【0199】

第3表により明らかなように、本発明のフッ素系ポリマー添加により画像形成

層の均一性に優れた平版印刷版原版を得ることができる。

[実施例7～11、比較例3、4]

フッ素系ポリマーを第4表にしめすとおりに変更し、その他の条件は感材1の作製と全く同様にして、平版印刷版原版として、感材7から11、R3、R4を作製した。

【0200】

【表4】

第4表

	フッ素系ポリマー	フッ素化脂肪族側鎖	添加量
感材7 (本願)	P-4 大日本インキ化学工業(株) 製 MEGAFAC F-475	テロメリゼーション法で製造された C_8F_{17} 基を含有	0.1g
感材8 (本願)	P-5 大日本インキ化学工業(株) 製 MEGAFAC F-476	テロメリゼーション法で製造された C_8F_{17} 基を含有	0.05g
感材9 (本願)	P-7 重量平均分子量 5万	本文明細中に記載。 テロメリゼーション法で製造された C_8F_{17} 基を含有	0.2g
感材10 (本願)	P-10 重量平均分子量1万	本文明細中に記載。 テロメリゼーション法で製造された C_8F_{17} 基を含有	0.3g
感材11 (本願)	P-18 重量平均分子量2万	本文明細中に記載。 テロメリゼーション法で製造された C_8F_{17} 基を含有	0.05g
感材R3 (比較)	大日本インキ化学工業(株) 製 MEGAFAC F-177	電解フッ素化法で製造された C_8F_{17} 基を含有	0.05g
感材R4 (比較)	大日本インキ化学工業(株) 製 MEGAFAC F-177	電解フッ素化法で製造された C_8F_{17} 基を含有	0.25g

【0201】

このようにして作成した感光性平版印刷版原版を以下の方法で評価した。ベタ及び網点からなる原稿をとおして、1.5mの距離から3kWのメタルハライドランプにより1分間露光を行った後、富士写真フィルム(株)製PSプロッセッサー900Vに下記現像液および、フィニッシャーとして、富士写真フィルム(株)製FP2W(1:1)を仕込み、30℃12秒間現像し、平版印刷版を作製した。ついで、ローランド社製R201印刷機を、インキとして大日本インキ(株)製GEOS-G(N)を使用して印刷実施し、印刷開始時の画像部分に十分なインク濃度が得られるまでの枚数を調べ、着肉枚数を求めた。数字が小さい

ほど良好な平版印刷版である。さらに、印刷物のベタ部のかすれが生じ始めるまで印刷をおこない、かすれ始めた印刷枚数を求め耐刷性を評価した。耐刷枚数が多いほど、優れた平版印刷版である。また、別途、平版印刷版原版各 1 m^2 を全面露光した後、現像液 100 ml で処理し、処理後の現像液中のヘドロ発生状況を観察した。結果を第5表にしめす。

(現像液組成)

純水 90 wt%

D-ソルビット 6 wt%

KOH 2.5 wt%

【0202】

【表5】

第5表

	感材	着肉枚数	耐刷枚数	ヘドロ発生
実施例7	感材7	15	16万	無し
実施例8	感材8	18	14万	無し
実施例9	感材9	10	18万	無し
実施例10	感材10	10	15万	実用許容レベルだが微量発生
実施例11	感材11	12	17万	無し
比較例3	感材R3	50	5万	実用許容レベルだが微量発生
比較例4	感材R4	15	15万	大量に発生し実用に耐えない。

【0203】

第5表から発明の平版印刷版原版は着肉、耐刷性とヘドロ発生の両立された優れた平版印刷版を与える。即ち、本発明の平版印刷版原版は高い疎水性により高着肉、高耐刷を発現しつつ、優れた現像液溶解・分散性を尚、保持しているものと考えられる。

(実施例12～14、比較例5)

フッ素系ポリマーを第6表にしめすとおり変更し、その他の条件は感材1の作製と全く同様にして、平版印刷版原版として、感材12から14、R5を作製した

【0204】

【表6】

	フッ素系ポリマー	添加量
感材12 (本願)	P-11 本文中記載、 重量平均分子量2万	0.1g
感材13 (本願)	P-12 本文中記載、 重量平均分子量1.5万	0.15g
感材14 (本願)	P-15 重量平均分子量6万	0.08g
感材R5 (比較)	大日本インキ化学工業(株) 製 MEGAFAC F-177	0.1g

【0205】

このようにして作成した感光性平版印刷版原版を以下の方法で評価した。感度は富士写真フィルム(株)製ステップウェッジ(各段の濃度差が0.15)を通して、1mの距離から3kWのメタルハライドランプにより1分間露光を行った後、富士写真フィルム(株)製PSプロッセッサー900Vを用いて、30°C 12秒間、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ のモル比が1.16、 SiO_2 濃度が1.4%の水溶液で現像し、クリアーハードの段数で表わした。この段数が高い程感度が高いことを示す。階調は、上述の感度評価したサンプルのクリアーハード段数とベタ段数の差を表わした。この値が低い程硬調であることを示す。現像許容性は、上述の現像液を基準にして、pHを上下に0.2増減させた液を用いた以外は上述の感度と同一な露光、現像を行い、pHによるベタ段数の変化を表わした。この値が小さい程現像許容性は良好であることを示す。これらの結果を第7表に示す。

【0206】

【表7】

第7表

	感材	感度	階調	現像許容性
実施例12	感材12	6.0	5.5	6
実施例13	感材13	5.75	4.5	5
実施例14	感材14	5.75	4.0	5
比較例5	感材R5	6.0	6.5	8

【0207】

第7表から明らかなように、実施例12～14は、感度を低下させることなく、硬調化し、かつ現像許容性も良好である。

(実施例15~19、比較例6, 7)

フッ素系ポリマーを第8表にしめすとおり変更し、その他の条件は感材1の作製と全く同様にして、平版印刷版原版として、感材15から19、R6, R7を作製した。

【0208】

【表8】

第8表

	フッ素系ポリマー	フッ素化脂肪族側鎖分布	添加量
感材15 (本願)	P-16 重量平均分子量2万	本明細中に記載	0.15g
感材16 (本願)	P-17 重量平均分子量3万	本明細中に記載	0.15g
感材17 (本願)	P-18 重量平均分子量2.5万	本明細中に記載。	0.15g
感材18 (本願)	P-19 重量平均分子量1.5万	本明細中に記載。	0.15g
感材19 (本願)	P-20 重量平均分子量2万	本明細中に記載。	0.15g
感材R6 (比較)	PR-1 分子式はP16~20と同じ 平均分子量2.7万	n=3, 4, 5, 6の混合物であり、 n=4成分の含率が他の成分の総和 に対し35モル%、かつn=3の成分 の含率が28モル%	0.15g
感材R7 (比較)	PR-2 分子式はP16~20と同じ 平均分子量2.1万	n=3, 4, 5, 6の混合物であり、 n=4成分の含率が他の成分の総和 に対し98.5モル%	0.15g

【0209】

この様に作製した平版印刷版原版を以下のようにして評価した。感度は富士写真フィルム(株)製ステップウエッジ(各段の濃度差が0.15)を通して、1mの距離から3kWのメタルハライドランプにより45秒間露光を行った後、富士写真フィルム(株)製PSプロセッサー900Vを用いて、30°C 12秒間、 $\text{SiO}_2/\text{K}_2\text{O}$ のモル比が1.20、 SiO_2 濃度が1.0%の水溶液で現像し、クリアーハード数で表わした。この段数が高い程感度が高いことを示す。階調は、上述の感度評価したサンプルのクリアーハード数とベタ段数の差を表わした。また、別途、平版印刷版原版各 1m^2 を全面露光した後、現像液100mlで処理し、処理後の現像液中のヘドロ発生状況を観察した。結果を第9表にしめす。

【0210】

【表9】

第9表

	感材	面状	感度	階調性	ヘドロ発生
実施例15	感材15	良好	5.5	5.5	無し
実施例16	感材16	良好	5.25	5.5	無し
実施例17	感材17	良好	5.5	5.0	無し
実施例18	感材18	良好	5.5	5.0	無し
実施例19	感材19	良好	5.5	4.5	無し
比較例7	感材R7	不均一がある	6.0	7.0	無し
比較例8	感材R8	良好	5.25	4.5	大量に発生し実用不可

【0211】

この様に、側鎖フルオロ脂肪族基が特定の分布を有する本発明のフッ素系ポリマーは、膜の均一性、感度、階調性、にすぐれ、かつヘドロ発生のない平版印刷版原版を与える。

【0212】

〔実施例20〕厚さ0.30mmの材質1Sのアルミニウム板を8号ナイロンブラシと800メッシュのパミストンの水懸濁液を用い、その表面を砂目立てた後、よく水で洗浄した。10%水酸化ナトリウムに70℃で60秒間浸漬してエッチングした後、流水で水洗後、20%HNO₃で中和洗浄、水洗した。これをVA=12.7Vの条件下で正弦波の交番波形電流を用いて1%硝酸水溶液中で300クーロン/dm²の陽極時電気量で電解粗面化処理を行った。その表面粗さを測定したところ0.45μm(Ra表示)であった。ひきつづいて30%のH₂SO₄水溶液中に浸漬し、55℃で2分間デスマットした後、33℃、20%H₂SO₄水溶液中で、砂目立てした面に陰極を配置して、電流密度5A/dm²において50秒間陽極酸化したところ厚さが2.7g/m²であった。

【0213】

更に3号ケイ酸ソーダ(SiO₂=28~30%、Na₂O=9~10%、Fe=0.02%以下)の2.5重量%、pH=11.2、70℃の水溶液に13秒浸漬し、続いて水洗させた。その時のシリケート量は10mg/m²であった。測定は、ケイ光X線分析でSi元素量を求めた。次に下記の手順によりSG法の液状組成物(ゾル液)を調整した。ビーカーに下記組成物を秤量し、25℃で20分間攪拌した。

Si(OCH ₂ H ₅) ₄	38 g
3-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン	13 g
85%リン酸水溶液	12 g
イオン交換水	15 g
メタノール	100 g

【0214】

その溶液を三口フラスコに移し、還流冷却器を取り付け三口フラスコを室温のオイルバスに浸した。三口フラスコの内容物をマグネットィックスターラーで攪拌しながら、30分間で50℃まで上昇させた。浴温を50℃に保ったまま、更に1時間反応させ液組成物（ソル液）を得た。このソル液をメタノール／エチレングリコール=20/1（重量比）で0.5重量%になるように希釈して基板にホイラー塗布し、100℃1分乾燥させた。その時の塗布量は4mg/m²であった。この塗布量もケイ光X線分析法によりSi元素量を求め、それを塗布量とした。このように処理されたアルミニウム板上に、下記組成の高感度光重合性組成物1を乾燥塗布重量が1.5g/m²となるように塗布し、100℃で1分間乾燥させ、感光層を形成した。

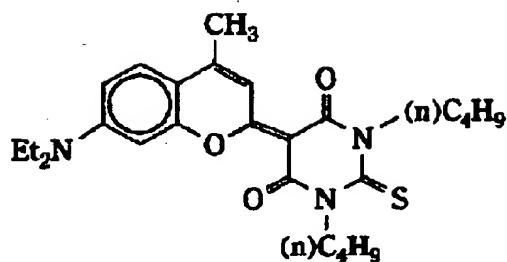
【0215】

〔光重合性組成物1〕

テトラメチロールメタンテトラアクリレート	1.5 g
線状有機高分子重合体（B1）	2.0 g
アリルメタクリレート／メタクリル酸共重合体	
(共重合モル比 80/20、重量平均分子量4.5万)	
増感剤（C1）	0.15 g

【0216】

【化27】



【0217】

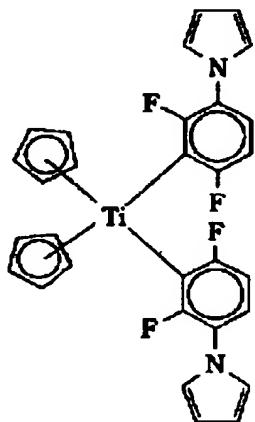
(λ_{max} THF 479 nm, ε = 6.9 × 10⁴)

光重合開始剤 (D1)

0.2 g

【0218】

【化28】



【0219】

IRGACURE 907 (E1) (Ciba-Geigy社製)	0.4	g
フッ素系ポリマー (P-5)	0.2	g
ε-フタロシアニン／(B1) 分散物	0.2	g
メチルエチルケトン	9.0	g
プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート	7.5	g
トルエン	11.0	g

【0220】

この感光層上に、酸素遮断性保護層としてポリビニルアルコール（ケン化度98モル%、重合度500）の3重量%の水溶液を乾燥塗布重量が2.5 g/m²と

なるように塗布し、120℃で3分間乾燥させ、光重合性平版印刷版原版を得た。感光層の膜の均一性は良好であった。一方、上記感光層組成からフッ素系ポリマー（P-5）を除いた場合、膜はまだらで不均一なものであった。

えられた版をオプトロニクス社製XLP4000（Arレーザー75mW、488nm）を用い、露光4000dpi、175線／インチの条件で、1%きざみで1～99%をそれぞれ2箇所づつ露光した。その後120℃に20秒間さらすことにより後加熱処理を施した。

【0221】

現像は、下記の現像液に25℃で、30秒間浸漬して行った。

(現像液)

1Kケイ酸カリウム	30g
水酸化カリウム	15g
水	1000g

【0222】

次にGU-7（富士写真フィルム（株）製）ガム液を水で2倍に希釀し版面を処理した。4000dpi、175線／インチの条件で、1%が再現する版面エネルギー量をそのサンプルの感度として求めたところ、0.2mJであり、実用上十分な感度をえた。さらに、その露光量での網点の品質も良好で、不要なカブリ、フレアは認められなかった。印刷機としてハイデルベルグ社製SORKZを使用し、インキとしては、大日本インキ社製クラフG（N）を使用し、耐刷性試験を実施したところ、20万枚以上の良好な印刷物を得ることができた。

【0223】

さらに、感材を60℃に3日間保存後同様に露光現像し印刷し、目視評価し経時安定性を評価した。耐刷性、汚れ性、画質とも塗布直後の感材と変化無く、良好であった。

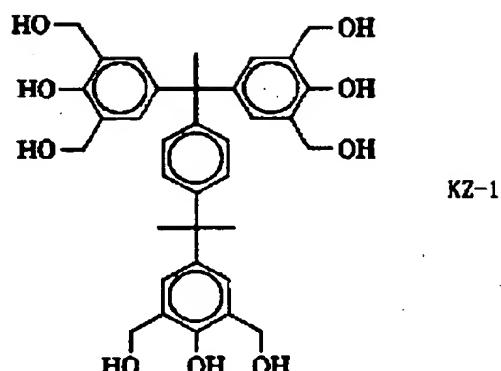
【0224】

次に、熱架橋型平版印刷版原版の実施例について示す。

<架橋剤〔KZ-1〕の構造>

【0225】

【化29】



【0226】

<バインダーポリマー〔BP-1〕の入手>丸善石油化学（株）製のポリ（p-ヒドロキシスチレン）、マルカ リンカ-M S-4P（商品名）を入手し、〔BP-1〕とした。

【0227】

〔実施例21〕厚さ0.30mmのアルミニウム板（材質1050）をトリクロロエチレン洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミストン－水懸濁液を用いその表面を砂目立てし、よく水で洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッティングを行い水洗後、さらに2%HNO₃に20秒間浸漬して水洗した。この時の砂目立て表面のエッティング量は約3g/m²であった。次にこの板を7%H₂SO₄を電解液として電流密度15A/dm²で3g/m²の直流陽極酸化皮膜を設けた後、水洗乾燥した。次にこのアルミニウム板に下記下塗り液を塗布し、80℃で30秒間乾燥した。乾燥後の被覆量は10mg/m²であった。

【0228】

下塗り液

β-アラニン	0.1	g
フェニルホスホン酸	0.05	g
メタノール	40	g
純水	60	g

【0229】

次に、下記溶液〔G〕を調製し、この溶液を、上記の下塗り済みのアルミニウム板に塗布し、100℃で1分間乾燥してネガ型平版印刷用原版を得た。塗布面状は均一で良好であった。乾燥後の被覆量は1.5 g/m²であった。

【0230】

溶液〔G〕

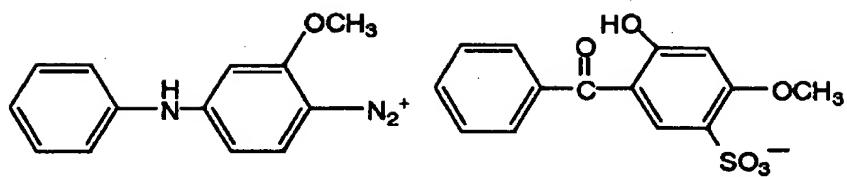
フッ素系ポリマー〔P-17〕	0.05 g
酸発生剤〔SH-1〕	0.3 g
架橋剤「KZ-1」	0.5 g
バインダーポリマー〔BP-1〕	1.5 g
赤外線吸収剤〔IK-1〕	0.07 g
AIZEN SPILON BLUE C-RH	0.035 g
(保土ヶ谷化学(株) 製)	
メチルエチルケトン	12 g
メチルアルコール	10 g
1-メトキシ-2-プロパノール	8 g

【0231】

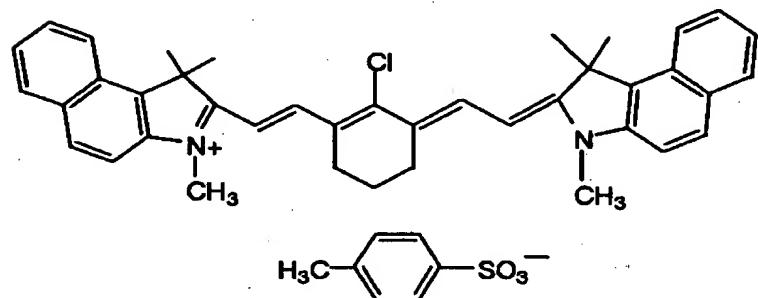
用いた酸発生剤〔SH-1〕及び赤外線吸収剤〔IK-1〕の構造を以下に示す。

【0232】

【化30】



(SH-1)



(IK-1)

【0233】

得られたネガ型平版印刷版原版の表面を素手で触り、その後、波長820～850 nm程度の赤外線を発する半導体レーザで走査露光した。露光後、パネルヒーターにて、110℃で30秒間加熱処理した後、富士写真フィルム（株）製現像液、DP-4（1：8の水希釀液）にて現像した。画像形成後、素手で触った部分の画像が抜けているかどうかを、目視で判断したが、画像抜けは生じていなかった。

【0234】

〔比較例9〕実施例21で用いた溶液〔G〕において、フッ素系ポリマーP-17を使用しなかった以外は、実施例21と同様にして、溶液を調製した。この溶液を、実施例21で用いた下塗り済みのアルミニウム板に塗布し、100℃で1分間乾燥してネガ型平版印刷用版材を得た。塗布面状はまだらで不均一なものであった。この平版印刷版原版を、実施例21と同様の操作で画像形成した。画像形成後、素手で触った部分の画像が抜けているかどうかを、目視で判断したところ、明確な画像抜けが生じていた。

【0235】

次に、サーマルポジ型平版印刷版原版の実施例について示す。

〔共重合体1の作成〕攪拌機、冷却管及び滴下ロートを備えた20m1三ツ口プラスコに、N-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61g(0.0192モル)、メタクリル酸エチル2.94g(0.0258モル)、アクリロニトリル0.80g(0.015モル)及びN,N-ジメチルアセトアミド20gを入れ、湯水浴により65℃に加熱しながら混合物を攪拌した。この混合物に「V-65」(和光純薬(株)製)0.15gを加え65℃に保ちながら窒素気流下2時間混合物を攪拌した。この反応混合物にさらにN-(p-アミノスルホニルフェニル)メタクリルアミド4.61g、メタクリル酸エチル2.94g、アクリロニトリル0.80g、N,N-ジメチルアセトアミド及び「V-65」0.15gの混合物を2時間かけて滴下ロートにより滴下した。滴下終了後さらに65℃で2時間得られた混合物を攪拌した。反応終了後メタノール40gを混合物に加え、冷却し、得られた混合物を水2リットルにこの水を攪拌しながら投入し、30分混合物を攪拌した後、析出物をろ過により取り出し、乾燥することにより15gの白色固体を得た。ゲルパーミエーションクロマトグラフィーによりこの特定の共重合体1の重量平均分子量(ポリスチレン標準)を測定したところ53,000であった。

【0236】

〔基板の作製〕厚み0.3mmのアルミニウム板(材質1050)をトリクロロエチレンで洗浄して脱脂した後、ナイロンブラシと400メッシュのパミストン-水懸濁液を用いこの表面を砂目立てし、水でよく洗浄した。この板を45℃の25%水酸化ナトリウム水溶液に9秒間浸漬してエッティングを行い、水洗後、さらに20%硝酸に20秒間浸漬し、水洗した。この時の砂目立て表面のエッティング量は約 $3\text{ g}/\text{m}^2$ であった。次にこの板を7%硫酸を電解液として電流密度15A/dm²で $3\text{ g}/\text{m}^2$ の直流陽極酸化被膜を設けた後、水洗し、乾燥し、さらに、下記下塗り液を塗布し、塗膜を90℃で1分乾燥した。乾燥後の塗膜の塗布量は $10\text{ mg}/\text{m}^2$ であった。

【0237】

下塗り液

β -アラニン	0. 5 g
メタノール	95 g
水	5 g

【0238】

さらに、ケイ酸ナトリウム2.5重量%水溶液で30℃で10秒処理し、下記下塗り液を塗布し、塗膜を80℃で15秒間乾燥し基板を得た。乾燥後の塗膜の被覆量は15mg/m²であった。

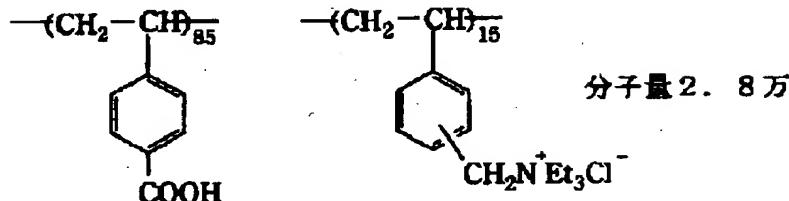
【0239】

下塗り液

下記化合物	0. 3 g
メタノール	100 g
水	1 g

【0240】

【化31】



【0241】

〔実施例22〕

以下の感光液1を調製した。得られた基板に、この感光液1を塗布量が1.8g/m²になるよう塗布し、感光層の塗布面状にすぐれた平版印刷版原版を得た。

【0242】

感光液1

フッ素系ポリマー P-18	0. 03 g
上記共重合体1	0. 75 g

m, p-クレゾールノボラック (m,p 比=6/4、 重量平均分子量3,500、未反応クレゾール 0.5重量%含有)	0.25 g
p-トルエンスルホン酸	0.003 g
テトラヒドロ無水フタル酸	0.03 g
シアニン染料 (IK-1)	0.017 g
ピクトリアピュアブルーB OHの対イオンを 1-ナフタレンスルホン酸アニオンにした染料	0.015 g
γ-ブチルラクトン	10 g
メチルエチルケトン	10 g
1-メトキシ-2-プロパノール	1 g

【0243】

得られた平版印刷版原版について、以下の方法で、外傷に対する現像安定性を評価した。平版印刷版原版の感材面を、連続荷重式引搔強度試験器「SB62型」(新東科学(株)製)を用い、引搔治具の版上に当たる1cm角の正方形平面部分にアドバンテック東洋社製の「No. 5C」濾紙を張り付けて、100gの荷重を載せて、6cm/秒の速度で引っ搔いた。次に、出力500mW、波長830nm、ビーム径17μm (1/e²) の半導体レーザを用いて主走査速度5m/秒にて5%網点画像様に露光した後、富士写真フィルム(株)製現像液、DP-4 (1:8) で30秒間現像した。得られ得られた画像は良好な網点を形成し、引っ搔いた部分の画像部が全く溶解せず、本発明の平版印刷版の外傷に対する現像安定性は良好であることが認められた。

【0244】

〔比較例10〕フッ素系ポリマーを使用しなかった以外は実施例22と同様にして、平版印刷版原版を得た。膜はまだらで、不均一な面状であった。次にこの平版印刷版原版について、実施例22と同様にして、外傷に対する現像安定性を評価した。引っ搔いた部分では、本来画像がのるはずの未露光網点部分が現像除去されてしまった。

【0245】

(実施例22, 比較例10)の結果から、特定のフッ素系ポリマーの添加により、現像前の状態において、外傷に対する安定性が向上していることが分かる。

【0246】

次に、ラジカル重合方式のサーマルネガ型平版印刷版原版の実施例について示す。

「支持体の作製」

99.5%以上のアルミニウムとFe 0.30%、Si 0.10%、Ti 0.02% Cu 0.013%を含むJIS A1050合金の溶湯を洗浄化処理を施し鋳造した。洗浄化処理には、溶湯中の水素などの不要ガスを除去するために脱ガス処理し、セラミックチューブフィルタ処理をおこなった。鋳造はDC鋳造法で行った。凝固した板厚500nmの鋳塊を表面から10nmのアルミニウム圧延板とした。圧延ロールの粗さを制御する事により、靈感圧延後の中心線平均表面粗さRaを0.2μmに制御した。その後、平面性を向上させるためにテンションレバーにかけた。

【0247】

次に平版印刷版支持体とするための表面処理を行った。

まず、アルミニウム表面の圧延油を除去するため10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間立脱脂処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

次いで支持体と感光層の密着性を良好にし、かつ非画像部に保水性を与えるため、支持体の表面を粗面化する、いわゆる、砂目立て処理を行った。1%の硝酸と0.5%の硝酸アルミを含有する水溶液を45℃に保ち、アルミウェブを水溶液中に流しながら、間接給電セルにより電流密度20A/dm²、デューティー比1:1の交番波形でアノード側電気量240C/dm²を与えることで電解砂目立てを行った。その後10%アルミン酸ソーダ水溶液で50℃30秒間エッチング処理を行い、30%硫酸水溶液で50℃30秒間中和、スマット除去処理を行った。

【0248】

さらに耐摩耗性、耐薬品性、保水性を向上させる為に、陽極酸化によって支持体

に酸化皮膜を形成させた。電解質として硫酸20%水溶液を35℃で用い、アルミウェブを電解質中に通搬しながら、間接給電セルにより $14\text{ A}/\text{dm}^2$ の直流で電解処理を行うことで $2.5\text{ g}/\text{m}^2$ の陽極酸化皮膜を作製した。

【0249】

「下塗り」

次に、このアルミニウム支持体に下記下塗り液をワイヤーバーにて乾燥被覆固形分量が $5\text{ mg}/\text{m}^2$ なるように塗布し、温風式乾燥装置を用いて90℃で30秒間乾燥した。

<下塗り液>

・2-アミノエチルホスホン酸	0.1g
・フェニルホスホン酸	0.1g
・メタノール	75g
・水	25g

【0250】

(実施例23)

上記、下塗りを施した支持体上に、下記感光層塗布液をワイヤーバーを用いて塗布し、温風式乾燥装置にて、115℃で45秒間乾燥してネガ型平版印刷版原版を得た。塗布面状は均一性に優れたものであり。その塗布量は $1.3\text{ g}/\text{m}^2$ であった。

【0251】

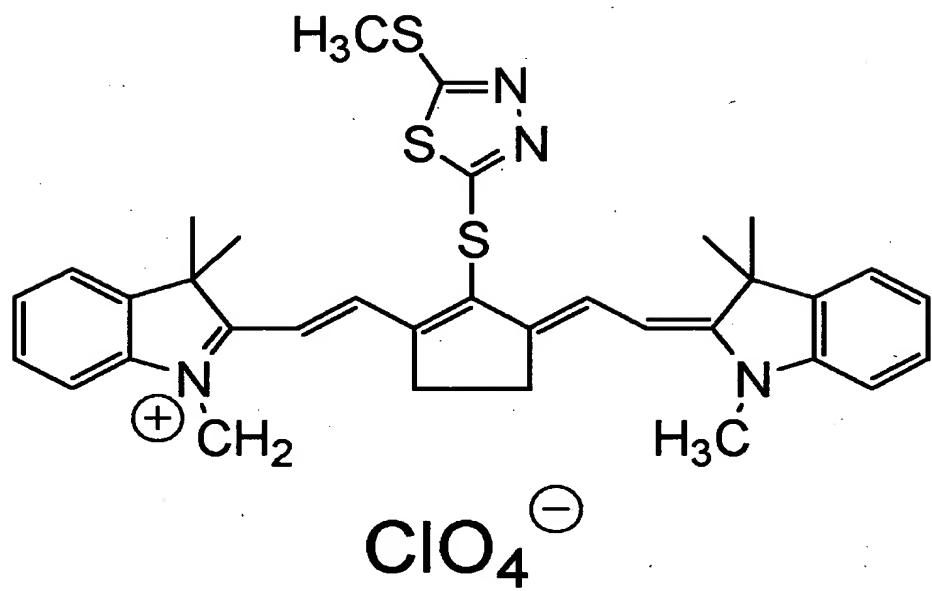
<感光層塗布液>

・光熱変換剤（シアニン色素 TN-1）	0.10g
・熱ラジカル発生剤（スルホニウム塩化合物 TN-2）	0.30g
・付加重合性不飽和化合物（ジペンタエリスリトールヘキサクリレート）	
	1.00g
・アルカリ可溶性バインダーポリマー（アリルメタクリレートとメタクリル酸の共重合体で、共重合モル比が83耐17であって、重量平均分子量が12.5万のもの）	1.2g
・着色剤（ビクトリアピュアブルーのナフタレンスルホン酸塩）	

・ フッ素系ポリマー (P-12)	0.04 g
・ メチルエチルケトン	0.005 g
・ 1-メトキシ-2-プロパノール	10.0 g
(シアニン色素 TN-1) の構造	8.0 g

【0252】

【化32】

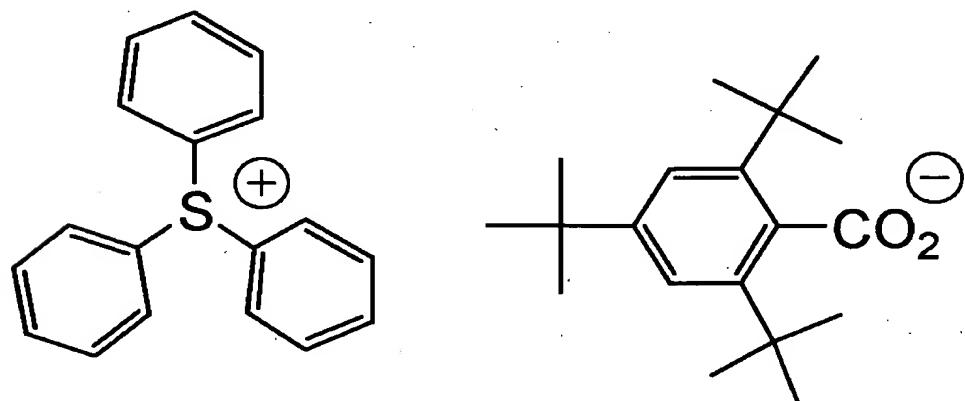


【0253】

(スルホニウム塩化合物 TN-2) の構造

【0254】

【化33】



【0255】

得られたネガ型平版印刷版原版を水冷式40W赤外線半導体レーザを搭載したCreo社製Trendsetter 3244VFSにて、出力9W・外面ドラム回転数210r.p.m、反面エネルギー100mJ/cm²、解像度2400dpiの条件で50%網点画像露光した。

次に、富士写真フィルム（株）製自動現像機スタブロン900Nを用い現像処理した。現像液、補充液は下記組成を使用し、現像浴温度は30℃、フィニッシャーとしては、富士写真フィルム製FN-6の1:1水希釀液（pH=10.8）を用いた。均一で、良好な網点画像を得た。得られた平版印刷版をハイデルベルグ（株）製の印刷機ハイデルSOR-Mにて印刷し、10万枚以上の印刷物を得ることができた。

【0256】

（比較例11）

上記感光液からフッ素系ポリマーを除いた以外は実施例22と全く同様に、平版印刷版原版を作製した。画像形成層は均一性が不十分であった。さらに実施例22と同様に露光現像処理をじっししたところ、網点画像部に傷が生じた。

【0257】

（実施例23、比較例11）から、本発明のフッ素系ポリマーの使用により、面状が均一であり、且つ、画像部の現像液耐性が向上したサーマルネガ型平版印刷版が得られることがわかる。

【0258】

【発明の効果】

本発明の平版印刷版原版は画像形成組成物に、特定のフッ素系ポリマーを含有することにより、画像形成層の均一性にすぐれ、画像部分の表面が十分に疎水的で、現像液耐性、着肉性、耐刷性に優れ、かつ非画像部の除去性に優れた、好ましい特性を兼ね備えることができる。本発明の一つの実施態様である、ポジ型平版印刷版原版は、非画像部の感度が低下することなく、硬調な画像形成性を示し、および現像許容性の広い満足るべきものとなった。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 画像形成層の均一性にすぐれ、画像部分の表面が十分に疎水的で、現像液耐性、着肉性、耐刷性に優れ、かつ非画像部の除去性に優れた、好ましい特性を兼ね備えることができる平版印刷版原版を提供すること。

【解決手段】 画像形成層中に、フルオロ脂肪族基を側鎖に有する高分子化合物を少なくとも1種含有する平版印刷版原版において、該フルオロ脂肪族基が、テロメリゼーション法もしくはオリゴメリゼーション法により製造されたフルオロ脂肪族化合物から導かれたものである平版印刷版原版。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日 1990年 8月14日

[変更理由] 新規登録

住 所 神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名 富士写真フィルム株式会社